

SÉRIE A N° 958
N° D'ORDRE
1784

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. L.-J. OLMER

Ingénieur chimiste diplômé de l'Institut de Chimie Appliquée
Professeur au Collège Stanislas
Professeur suppléant à l'Institut Catholique de Paris

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISSOLUTION
DE L'OXYDE D'ARGENT DANS L'AMMONIAQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 mars 1924 devant la Commission d'Examen

MM. H. LE CHATELIER, *Président.*
C. FABRY,
M. GUICHARD, } *Examineurs.*

ARGENTEUIL
IMPRIMERIE COULOUMA

18, RUE DE DIANE, 18

1924

SÉRIE A N° 958
N° D'ORDRE
1784

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. L.-J. OLMER

Ingénieur chimiste diplômé de l'Institut de Chimie Appliquée

Professeur au Collège Stanislas

Professeur suppléant à l'Institut Catholique de Paris

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISSOLUTION
DE L'OXYDE D'ARGENT DANS L'AMMONIAQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 mars 1924 devant la Commission d'Examen

MM. H. LE CHATELIER,	<i>Président.</i>
C. FABRY,	} <i>Examineurs.</i>
M. GUICHARD,	

ARGENTEUIL
IMPRIMERIE COULOUMA

18, RUE DE DIANE, 18

—
1924

MM.

Doyen MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Professeurs honoraires. { P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
PRUVOT.



EMILE PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
KÖNIGS	Mécanique physique et expérimentale.
GOUSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER	Chimie organique.
JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET	Electrotechnique générale.
WALLERANT	Minéralogie.
ANDOVER	Astronomie.
PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
HAUG	Géologie.
H. LE CHATELIER	Chimie générale.
Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.
CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
G. URBAIN	Chimie minérale.
Émile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
MARCHIS	Aviation.
Jean PERRIN	Chimie physique.
ABRAHAM	Physique.
CARTAN	Mécanique rationnelle.
CL. GUICHARD	Géométrie supérieure.
LAPICQUE	Physiologie.
GENTIL	Géographie physique.
VESSIOT	Théorie des groupes et calcul des variations.
COTTON	Physique générale.
DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY	Physique.
Charles PÉREZ	Zoologie.
LÉON BERTRAND	Géologie appliquée et géologie régionale.
LESPIEAU	Théories chimiques.
LEDUC	Physique théorique et physique céleste.
RABAUD	Biologie expérimentale.
PORTIER	Physiologie comparée.
DANGEARD	Botanique.
MONTEL	Mathématiques générales.
MAURAIN	Physique du globe.
WINTREBERT	Anatomie et physiologie comparées.
DUBOSCQ	Biologie maritime.

Professeurs

HÉROUARD	Zoologie.
Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC	Physique théorique et physique céleste.
BLAISE	Chimie organique.
PÉCHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER	Chimie analytique.
M. GUICHARD	Chimie minérale.
GUILLET	Physique.
JULIA	Mathématiques générales.
MAUGUIN	Minéralogie.
BLARINGHEM	Botanique.
MICHEL-LÉVY	Pétrographie.

Secrétaire Daniel TOMBECK.

A MA FEMME

A MES ENFANTS FRANÇOIS ET PHILIPPE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552827_0053

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE

DE L'HYDRATE D'ARGENT-AMMONIUM

INTRODUCTION

I. HISTORIQUE.

Berthollet a signalé, le premier, la facilité avec laquelle l'ammoniaque dissout l'oxyde d'argent fraîchement précipité¹; le premier aussi, il a montré que la dissolution se recouvrait au bout de quelque temps d'une pellicule qui, séchée, détonait au moindre contact. L'extrême instabilité de ce corps ne lui permit pas de l'analyser, même qualitativement; il supposa que c'était un oxyde d'argent spécial qu'il appela « *l'argent fulminant* ».

Faraday reprit la question une trentaine d'années plus tard². En croyant opérer comme Berthollet, il obtint comme lui, une pellicule noire qu'il crut être le même argent fulminant. Mais le corps obtenu fondait et se boursoflait par la chaleur, et ne détonait pas. Faraday lui attribua la formule Ag^2O .

Pendant près de soixante-dix ans, l'étude de l'argent fulminant, considérée comme trop dangereuse, ne fut reprise par personne et, par suite, on évita de dissoudre l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque.

Entre temps, Liebig avait bien signalé l'action

1. *Ann. Chim. et Phys.*, I, 1789, p. 55.

2. *Ann. Chim. et Phys.*, 9, 1818, p. 107.

oxydante de l'oxyde d'argent et recommandé sa réduction pour l'argenteure du verre. Mais il employait la solution de nitrate d'argent, qu'il précipitait par l'ammoniaque en redissolvant le précipité dans un excès d'ammoniaque. Dans ces conditions, on n'obtient pas d'hydrate d'argent-ammonium, mais le nitrate de cette base qui, par évaporation, ne donne pas d'argent fulminant.

On se mit à étudier alors de tous côtés ces sels complexes d'argent-ammonium ; Reychler en signala plusieurs¹ et résuma ses recherches et celles de ses prédécesseurs, dans sa thèse d'agrégation². Il ne signala aucun autre travail sur la dissolution de l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque que ceux de Berthollet et de Faraday.

Le premier, Raschig, chercha la composition de l'argent fulminant³, considéré jusque là comme un oxyde d'argent. Il montra que c'était plutôt de l'azoture d'argent Ag^3N , mélangé à de l'oxyde ; mais sa méthode d'analyse ne permet pas de décider si c'est un azoture, un amidure ou un imidure, ou un mélange de ces corps avec l'oxyde d'argent. Il ne donne aucun détail sur la dissolution elle-même de l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque.

Depuis Raschig, les études se sont poursuivies de deux côtés différents. D'une part, on s'est préoccupé de faire des sels du complexe argent-ammonium ; dans un travail d'ensemble, Bruni et Lévi ont résumé les travaux sur ce sujet que leurs recherches ont beaucoup enrichi⁴.

D'autre part, on cherchait, par des méthodes physico-chimiques, la constitution, en dissolution, des combinaisons de l'oxyde d'argent ou de ses sels avec l'ammoniaque. Le premier, Konovalow⁵ admet dans la dissolution de l'azotate d'argent dans l'ammoniaque, l'existence du composé NO^3Ag , 2NH^3 . Berthelot et Delépine⁶, à la suite de nombreuses mesures calorimétriques, prouvent l'existence dans ces dissolutions de la base Ag , 2NH^3 , OH , base aussi forte que les alcalis les plus énergiques. Puis, par des mesures de points de fusion et de tension de polarisation, Gauss⁷, puis Bodländer et

1. *Bull. Sté chim.*, 40, 1883, p. 427. — *Bull. Sté chim.*, 42, 1884, p. 451.
B. D. Chem. Gesell., 16, 1884, p. 2425.

2. Bruxelles, Lebegue et Cie, 1884.

3. *Ann. Chim. Pharm. Leb.*, 93, 1886, p. 233.

4. BRUNI et LÉVI, *Gazz. Chim. ital.*, 46, 1916, p. 17 et 47, 1917, p. 258.

5. *Z. f. phys. chem.*, 23, 1899, p. 558.

6. *C. R.* 129, 1899, p. 326.

7. *Z. f. anorg. Chem.*, 25, 1900, p. 236.

Fittig¹, puis Euler² et enfin Whitney et Melcher³ mettent nettement en évidence dans les solutions très étendues d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque, la présence de la base $\text{Ag}, 2 \text{NH}_3, \text{OH}$, plus fortement dissociée que les bases alcalines.

Toutes ces études avaient lieu sur des dissolutions très étendues qui, comme nous le verrons, ne donnent ordinairement pas d'argent fulminant. Pourtant, quelques auteurs signalent parfois, soit dans l'étude de composés d'argent-ammonium, soit en manipulant les solutions très étendues qui servent à l'argenture et qui d'habitude ne sont pas dangereuses, des explosions imprévues.

Alors, il m'a semblé intéressant de préciser, mieux que Raschig n'a pu le faire, la nature du précipité fulminant, de chercher par quel mécanisme l'hydrate d'argent-ammonium se transforme en composé azoté détonant, quelle importance ont, sur sa formation et sur sa décomposition, les facteurs habituels d'action, d'expliquer les contradictions apparentes qu'on relève dans les dictionnaires où l'on traite de la formation de cet argent fulminant, de chercher enfin les causes possibles des explosions anormales qui ont été signalées. J'ai commencé mes recherches par l'étude directe de l'argent fulminant ; mais j'ai eu des explosions dangereuses, et j'ai travaillé plusieurs mois sans avancer d'un pas dans la compréhension du phénomène. C'est alors que j'ai cherché à aborder le sujet par trois moyens détournés, différents : l'étude de la solubilité de l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque pour des teneurs en ammoniac régulièrement croissantes ; l'étude des sels d'argent-ammonium susceptibles de produire, dans certaines conditions, de l'argent fulminant ; enfin, l'étude de la décomposition spontanée des solutions concentrées d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque. Cette dernière étude, qui paraissait un peu en dehors du sujet, s'est montrée féconde par la notion de la *limite de décomposition*. C'est à la clarté des résultats trouvés dans ces trois séries de recherches que j'ai pu reprendre les expériences sur l'argent fulminant et expliquer quelques résultats mal compris jusque là.

On remarquera l'importance que j'ai donnée dans

1. *Z. f. phys. chem.*, 39, 1901, p. 597.

2. *B. D. chem. Gesell.*, 36, 1903, p. 1854.

3. *Amer. chem. Soc.*, 1, 1903, p. 69.

ce travail à l'étude du temps. Il me semble qu'il y aurait intérêt à étudier, sous ce jour, un grand nombre des réactions qui donnent naissance, simultanément, à plusieurs composés, c'est-à-dire aux réactions « à mauvais rendement ». Il est à prévoir que les variations des facteurs d'action feraient varier différemment les vitesses de chacune des réactions qui se produisent simultanément ; la connaissance de ces lois permettrait de faire varier les rendements dans un sens favorable.

II. PRÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT ET DES DISSOLUTIONS. — ANALYSE DE CES DISSOLUTIONS.

Les solutions d'ammoniaque employées sont les solutions pures du commerce, plus ou moins diluées, ou ces solutions, saturées de gaz ammoniac, si l'on a besoin de concentrations plus fortes que celle de la solution commerciale. Dans tous les cas, je me suis assuré que cette ammoniaque ne contenait pas de pyridine, et plus généralement de corps plus réducteur que l'ammoniac.

L'oxyde d'argent était préparé par réaction d'un léger excès d'une dissolution de baryte sur une solution d'azotate d'argent. On n'introduit pas ainsi de carbonate d'argent, comme on le fait toujours si l'on emploie la soude ou la potasse et le contrôle du lavage est plus facile. Le précipité obtenu est lavé avec de l'eau bouillie, mais la plupart du temps non séché. Voici pourquoi :

L'oxyde d'argent, laissé à l'étuve à 50°, jusqu'à poids constant, contient environ 2 p. 100 d'eau.

Dans le vide sec, il sèche très lentement et ce n'est qu'après 12 jours qu'il contient moins de 1 p. 100 d'eau. Reyhler recommande de le sécher sur du papier filtre, mais j'ai cherché à éviter systématiquement la présence du papier qui réduit énergiquement les dissolutions d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque.

Enfin l'oxyde d'argent ainsi séché se dissout plus lentement dans l'ammoniaque et la dissolution n'est pas complète.

Ce fait est connu et signalé depuis longtemps : l'oxyde d'argent fraîchement précipité, se dissout très rapidement et intégralement dans l'ammoniaque, mais s'il est précipité depuis quelques jours, il contient toujours un dépôt insoluble, plus noir que l'oxyde d'argent. Si même le

lavage a été trop lent, 4 ou 5 heures, la dissolution paraît intégrale, mais le liquide obtenu est légèrement violacé, à cause d'une suspension très fine, qui se dépose au bout de quelques jours.

En opérant sur une assez grande quantité de matière, 54 gr. d'oxyde d'argent fraîchement précipité et 500 cc. d'ammoniaque très concentrée, j'ai pu recueillir sur filtre d'alundum taré, 0,189 gr. de ce précipité noir très fin ; c'est une poudre amorphe, insoluble dans l'ammoniaque, se dissolvant dans une solution acide très étendue de permanganate, se décomposant par la chaleur et contenant 95,5 p. 100 d'argent. C'est donc probablement le sous-oxyde d'argent $\text{Ag}^{\text{I}}\text{O}$ (théorie 96,4 p. 100 d'argent) déjà signalé par Von der Pfordten¹, puis par Güntz².

La dissolution de l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque se fait avec contraction et dégagement de chaleur. La diminution de volume dépend de la quantité d'oxyde et de la concentration en ammoniaque. Elle a atteint, dans certains cas, 1,5 p. 100.

Pour toutes les raisons qui viennent d'être données, les solutions d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque ont été faites de la façon suivante : l'oxyde est précipité, lavé rapidement à l'eau bouillie, et analysé pour sa teneur en eau par chauffage et pesée du poids d'argent. On prend alors une solution d'ammoniaque de titre un peu supérieur à celui que l'on désire, on y dissout le poids approximatif d'oxyde d'argent, calculé d'après la teneur en eau, et la solution est analysée avec soin.

Tantôt cette solution est employée telle quelle, tantôt elle est ramenée par addition d'eau, soit à une teneur connue en atomes d'argent, soit à une teneur connue en molécules d'ammoniac.

Pour l'étude des solubilités d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque, l'oxyde était séché dans le vide sec plusieurs jours et mis en grand excès en présence d'ammoniaque de titre connu. La présence du sous-oxyde, dans l'oxyde d'argent séché, n'a pas d'importance, puisqu'il est insoluble dans l'ammoniaque.

La méthode d'analyse que j'ai employée le plus souvent, consistait à traiter un volume connu de solution

1. *B. D. chem. Gesell.*, 18, 1887, p. 1407.

2. *C. R.*, 112, 1891, p. 861.

par l'acide chlorhydrique. Tout l'argent est précipité, filtré et pesé ainsi à l'état de chlorure. Le filtrat est traité par le chlorure de platine et l'ammoniac dosé à l'état de chloroplatinate.

J'ai quelquefois simplifié la méthode : le filtrat est seulement évaporé à sec au bain-marie, séché dans le vide et l'ammoniac pesé à l'état de chlorure d'ammonium. Les résultats concordent très bien avec ceux de l'analyse au chloroplatinate.

J'ai employé aussi, surtout au début, le dosage de l'argent par le zinc. Quel que soit l'état de l'argent dans la solution, il est précipité, et le zinc se dissout. La méthode est simple, parce que l'argent métallique se filtre, se sèche et se pèse plus facilement que le chlorure. Mais j'ai trouvé par cette méthode des nombres systématiquement plus forts que par la méthode au chlorure ; la différence atteint quelquefois 1 p. 100. Aussi l'ai-je peu à peu abandonnée.

Enfin, j'ai employé, assez souvent, une méthode rapide qui donne des renseignements utiles. C'est le dosage volumétrique de la somme des molécules d'ammoniac et d'atomes d'argent, au moyen d'une liqueur titrée acide, en présence d'hélianthine. Avec cet indicateur, l'ion complexe Ag_2NH_3 n'existe pas, et tout se passe comme s'il y avait l'ammoniac et l'oxyde d'argent non combinés. On peut alors, au lieu de précipiter la solution par de l'acide chlorhydrique quelconque, faire la neutralisation par l'acide normal, ce qui donne la somme des molécules et atomes, ajouter quelques gouttes du même acide normal, filtrer, peser le chlorure d'argent, évaporer et peser le chlorure d'ammonium. L'analyse se contrôle ainsi d'elle-même, et l'on est sûr de n'avoir pas un trop grand excès d'acide, qui fausserait l'insolubilité du chlorure d'argent. Cette méthode m'a donné toujours d'excellents résultats avec l'ammoniaque; avec la méthylamine, j'ai eu des erreurs systématiques qui m'ont conduit à l'idée que le groupe méthyl s'oxydait sous l'action de l'oxyde d'argent.

III. PLAN DE CE TRAVAIL.

Les différentes recherches qui sont relatées dans les chapitres suivants se sont étendues sur plusieurs années; c'est dire qu'elles ne se sont pas succédé, mais qu'elles

ont été entreprises simultanément. C'est un gain de temps, mais c'est un inconvénient; car je n'ai pu profiter dans chaque étude des résultats obtenus dans les autres. Pour la clarté de l'exposé, je ne les décrirai pas dans l'ordre où elles ont été faites, mais dans l'ordre suivant :

1^o *Etude de la solubilité de l'oxyde d'argent dans les solutions d'ammoniaque de concentration croissante.* — J'y ajouterai les recherches sur la solubilité dans les solutions de méthylamine, recherches beaucoup plus faciles, car elles ne donnent pas lieu à des explosions.

2^o *Etude de la décomposition spontanée des solutions d'oxyde d'argent dans un excès d'ammoniaque.* — J'étudierai l'influence de différents facteurs sur la vitesse et la limite de cette décomposition, en me bornant à donner le mode opératoire et les résultats numériques obtenus, sans chercher à interpréter ces résultats.

3^o *Essai d'interprétation des résultats précédents.* — Je montrerai qu'on peut admettre qu'il se produit plusieurs réactions simultanées de vitesse différente, et que, suivant les conditions expérimentales, on mesure les vitesses de l'une ou de l'autre réaction. J'essaierai une hypothèse pour expliquer le fait que la décomposition s'arrête après un certain temps.

4^o *Etude de différents sels d'argent-ammonium.* — Je montrerai les raisons qui m'ont conduit à étudier certain de ces sels, et l'aide que m'a apportée l'étude du fluorure pour la connaissance de l'azoture d'argent.

5^o *Etude directe de l'argent fulminant.* — Je montrerai comment les études précédentes m'ont facilité la compréhension des phénomènes qui se produisent, quand on abandonne à l'air une solution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque. Puis je reprendrai les exposés des différents savants qui se sont occupés de la question, pour expliquer les contradictions apparentes de leurs résultats.

Un grand nombre des expériences décrites sont dangereuses. Malgré les précautions prises — emploi de gants et de masques, écrans, appareils entourés de plomb ou de paraffine — il s'est produit quelques accidents, heureusement sans grande gravité. C'est pour moi, un devoir de remercier ici Monsieur Dervin, qui m'a

secondé dans plusieurs de ces travaux, pour le courage et le dévouement qu'il m'a témoigné, malgré le danger que souvent il risquait. Son habileté professionnelle bien connue m'a rendu aussi de signalés services.

Je remercie mon ancien Maître, Monsieur le Professeur H. Le Chatelier, de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant ce travail et des aimables conseils qu'il a bien voulu me donner.

PREMIERE PARTIE

Etude de la solubilité de l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque et la méthylamine.

I. SOLUBILITÉ DE L'OXYDE D'ARGENT DANS L'AMMONIAQUE.

Les recherches les plus précises sur la solubilité de l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque ont été faites par Whitney et Melcher¹, qui mesuraient en même temps l'abaissement du point de congélation des solutions obtenues. Ces mesures de solubilité avaient été faites à 25° avec le thermostat à rotation de Noyes², dans un bain dont la température était constante à 0,05 près. Ces auteurs ont trouvé que le rapport de la concentration de l'ammoniac à celle de l'argent était constant, la moyenne de 18 mesures faites à 25° étant 3,314, avec limites extrêmes 3,424 et 3,196.

A la même époque, Euler³ trouvait dans 4 mesures faites à 16°, la moyenne 3,029.

Si j'ai repris ces expériences dans des conditions qui n'ont pas le même degré de précision, c'est que, dans ces travaux, les concentrations en ammoniac ne varient que de 0,214 mol. à 1,522 mol. au litre ; je voulais vérifier si la constance de ce rapport subsistait pour des concentrations bien supérieures, allant jusqu'à près de 10 mol. au litre.

Mode opératoire. — On prend une dissolution bien connue d'ammoniac qu'on met en présence d'un excès d'oxyde d'argent, préalablement séché dans le vide jusqu'au poids constant. La petite quantité de sous-oxyde qui peut s'être formée⁴ ne gêne pas, puisque ce corps est insoluble dans l'ammoniaque. On agite deux heures à la température du laboratoire (16 à 18°), puis on laisse reposer exactement 24 heures et l'on décante.

Au début de ces recherches, j'avais cru pouvoir faire

1. WHITNEY et MELCHER, *Am. Chem. Soc.*, 1, 1903, p. 69.

2. NOYES, *Z. f. phys. chem.*, 9, 1892, p. 606.

3. EULER, *B. D. chem. Gesell.*, 36, 1903, p. 1854.

4 Voir Introduction, page 5.

l'analyse de la façon suivante : comme le flacon était resté bouché, j'admettais que la concentration en ammoniac n'avait pas varié ; alors un titrage volumétrique à l'acide sulfurique me donnait la somme $\text{NH}^3 + \text{Ag}$, et par différence le nombre d'atomes d'argent au litre. Mais les résultats obtenus étaient surprenants. Quelques analyses directes de l'argent par le zinc me montrèrent que, si la méthode était correcte pour les solutions étendues, elle donnait des nombres trop faibles pour l'argent, quand la concentration en ammoniac dépassait 3 molécules au litre ; les différences augmentent systématiquement quand la concentration augmente ; c'est ce que montre le tableau I.

TABLEAU I

N° des Solutions.	Molécules de NH^3 mises au litre.	Molécules de SO^3H^2 pour la neutralisation.	Atomes d'Ag au litre par différence.	Atomes d'Ag pesée directe.	Différences
1	0.294	0.38	0.086	0.088	0.002
4	1.176	1.520	0.344	0.355	0.011
6	1.765	2.270	0.505	0.526	0.021
8	2.353	3.040	0.687	0.710	0.023
10	3.529	4.440	0.911	1.054	0.143
12	4.706	5.740	1.034	1.214	0.180
14	5.882	6.870	0.988	1.381	0.393

On voit que, pour les 4 premières solutions, les différences bien que toutes du même sens, peuvent être considérées comme des erreurs expérimentales ; on opérait sur 5 cc., avec de l'acide normal, la plus grande différence correspond donc à une erreur absolue de 1/10 de cc. d'acide, ce qui est admissible. Mais, à partir de la solution 10, les erreurs sont d'un autre ordre ; les analyses étaient faites en double et concordantes ; or, les derniers résultats correspondraient à une erreur de lecture de 1,96 cc. ce qui est inadmissible.

J'ai donc pensé qu'une partie de l'ammoniac était détruite. Je l'ai vérifié directement, en dosant NH^3 par NH^4Cl et en opérant sur un plus grand volume pour

diminuer l'erreur relative de lecture. En même temps, j'ai comparé les méthodes d'analyses de l'argent par le zinc et par le chlorure d'argent. J'obtiens le tableau II.

TABLEAU II

N° des Solutions.	NH ³ mis au litre.	NH ³ dosé par NH ⁴ Cl.	Ag au litre par Zn.	Ag au litre par AgCl.	Molécules NH ³ disparues.
10	3.529	3.521	1.054	0.986	0.008
11	4.118	4.012	1.112	1.092	0.106
12	4.706	4.456	1.214	1.191	0.250
13	5.294	5.001	1.318	1.304	0.293
14	5.882	5.469	1.381	1.363	0.413

Ce tableau montre que les dosages de l'argent s'équivalent à peu près, mais qu'il y a bien disparition d'ammoniac et que le nombre de molécules détruites augmente systématiquement avec la teneur en ammoniac.

Recherche du rapport $\frac{NH^3}{Ag}$. — J'ai donc repris les expériences de Whitney et Melcher en dosant séparément l'argent et l'ammoniac, et j'ai obtenu les résultats donnés dans le tableau III.

On voit que pour les neuf premières solutions, la moyenne du rapport $\frac{NH^3}{Ag}$ est 3,355, avec limites extrêmes 3,225 et 3,519; elle est très voisine de la moyenne de Whitney et Melcher, 3,314 et s'écarte sensiblement de la moyenne d'Euler 3,029. Mais pour les solutions suivantes, le rapport croît légèrement et régulièrement.

Il eût été intéressant de pousser plus loin les concentrations pour voir si ce rapport croîtrait toujours, et si, comme nous le verrons pour la méthylamine, le nombre d'atomes d'argent au litre passe par un maximum. Je n'ai pas osé le faire. Dans une première série d'expériences, que je ne relate pas, parce que j'avais dosé l'argent par différence, j'avais été jusqu'à la concentration de 9,6 molécules d'NH³ au litre; elles donnaient lieu à des

TABLEAU III

N° des Solutions	Molécules d' NH^3 au litre.	Atomes d'Ag au litre.	Rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$
1	0.294	0.088	3.340
2	0.588	0.181	3.248
3	0.882	0.258	3.418
4	1.176	0.355	3.312
5	1.471	0.456	3.225
6	1.765	0.526	3.355
7	2.059	0.585	3.519
8	2.353	0.710	3.314
9	2.941	0.848	3.468
10	3.521	0.986	3.571
11	4.049	1.092	3.708
12	4.456	1.191	3.741
13	5.001	1.304	3.835
14	5.469	1.363	4.012

manipulations très dangereuses. Malgré les précautions que l'on prenait, des gouttes de liquide étaient parfois projetées, pendant l'agitation, sur les parois du récipient et détonaient, provoquant l'explosion de tout le récipient. Il y avait aussi, souvent, explosion au moment de la décantation ; en tout cas, le liquide doit être détruit, après la prise d'essai pour l'analyse, car, même bouché, il continue à produire de l'argent fulminant. J'ai même eu une explosion au moment de la destruction du précipité par l'acide chlorhydrique, soit par suite de la chaleur dégagée par la neutralisation, soit plutôt par suite du choc de la liqueur acide tombant sur le précipité.

Influence du temps sur la valeur du rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$. —

Dans les expériences préliminaires que j'avais faites, je laissais l'oxyde d'argent en contact avec l'ammoniac pendant 4 jours, pour être sûr que la limite de solubilité fût bien atteinte. Dans les dernières expériences définitives, je ne laissais le contact que 24 heures, pour me mettre dans les conditions où les auteurs précédents avaient opéré. En comparant ensuite les résultats, je m'aperçus

que le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ est très différent pour des solutions à peu près identiques. Le temps intervenait donc. J'ai cherché son influence.

Pour cela, j'ai mis en contact le même poids d'oxyde d'argent en grand excès avec quatre solutions de 30 cc. d'ammoniaque à 5,76 molécules au litre. Les décantations et les analyses ont été faites après une, deux, trois et quatre fois vingt-quatre heures. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Temps en jours.	Molécules d' NH^3 mises au litre.	Molécules d' NH^3 trouvées au litre.	Molécules d' NH^3 disparues au litre.	Atomes d'Ag au litre.	Rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$
1	5.76	5.392	0.368	1.369	3.93
2	5.76	5.313	0.447	1.355	3.92
3	5.76	5.220	0.540	1.357	3.84
4	5.76	5.136	0.624	1.341	3.83

On voit que le nombre de molécules d'ammoniac au litre diminue tous les jours ainsi que le nombre d'atomes d'argent, le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ restant à peu près constant. Ce n'est possible que si le précipité que l'on décante et qu'on a tendance à prendre pour de l'oxyde d'argent, contient un composé azoté. Or, les solutions étendues, après quatre jours de contact avec l'oxyde d'argent, donnent le même rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ qu'après un jour, et l'oxyde d'argent ne contient pas de corps fulminant. Il y a corrélation nette entre les deux phénomènes.

Influence d'un courant d'air sur le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$. —

Une autre anomalie s'est présentée au début de ces recherches. Pour vérifier le coefficient de solubilité de l'oxyde d'argent, j'ai fait barboter dans la solution limpide

n° 1 qui me semblait saturée, un courant d'air débarrassé de son anhydride carbonique par passage dans la potasse. Je comptais voir de l'oxyde d'argent se précipiter immédiatement, par suite du départ d'ammoniac. Il n'en est rien. Le précipité n'apparaît qu'après une heure et il est légèrement fulminant.

La solution, décantée à ce moment, et analysée, donne pour le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ le nombre 2,722 au lieu de 3,340.

J'ai repris alors les solutions 1 et 2 qui étaient les seules que j'avais conservées; je les ai traitées par le courant d'air et j'ai obtenu par dosage au chlorure d'argent et au chlorure de platine le tableau V.

TABLEAU V

N° des Solutions.	Molécules d' NH^3 au litre.		Atomes d'Argent au litre.		Rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$.
	Avant courant d'air.	Après courant d'air.	Avant courant d'air.	Après courant d'air.	
9	0.294	0.202	0.087	0.075	2.693
10	0.588	0.476	0.181	0.178	2.674

On voit que le courant d'air enlève bien l'ammoniac, mais que le rapport ne reste pas le même.

Tous ces faits peuvent s'interpréter au moyen de plusieurs hypothèses. Les expériences relatées dans les autres chapitres permettent, comme je le montrerai dans la cinquième partie, de donner l'explication suivante :

Tant que la dissolution saturée contient moins de une molécule d'ammoniac au litre environ (solut. 1, 2, 3) elle contient l'hydrate d'argent-ammonium $\text{Ag}, 2 \text{NH}^3, \text{OH}$, complètement ionisé, comme l'ont montré Whitney et Melcher d'une part, et Euler d'autre part.

Pour des concentrations supérieures, l'ionisation n'est plus totale et les molécules non dissociées électrolyti-

quement réagissent lentement en donnant l'amidure d'argent.



Cet amidure est un peu soluble dans l'ammoniaque, mais moins que l'oxyde d'argent ; une partie précipite. Si la dissolution n'était pas en présence d'un excès d'oxyde d'argent, le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ augmenterait beaucoup, puisque la précipitation fait disparaître de la solution le même nombre de molécules d'ammoniac et d'atomes d'argent. Mais la réaction donne de l'ammoniac libre qui redissout de l'oxyde d'argent, et les mêmes phénomènes continuent, de sorte qu'à chaque instant, il y a en solution de l'hydrate d'argent-ammonium et de l'amidure, avec un rapport supérieur à 3,31. D'ailleurs, au fur et à mesure de la précipitation de l'amidure, la concentration de la dissolution en ammoniac diminue ; la quantité d'amidure dissous diminue donc aussi, et le rapport diminue légèrement avec le temps. (Tableau IV.)

En même temps, le dépôt s'enrichit en amidure, donc devient de plus en plus explosif. Les solutions ont été laissées en contact avec l'excès d'oxyde d'argent, dans un flacon bouché, pendant 15 jours. Tous les jours, on essayait l'instabilité du dépôt. Les dépôts 12, 13, 14 sont explosifs après vingt-quatre heures, les dépôts 10 et 11 après deux jours seulement, le dépôt 7 n'a explosé que le quinzième jour, les dépôts 1, 2, 3, 4, 5, 6 n'ont donné aucune explosion, même sous le marteau, après quinze jours.

On s'explique aussi que pour un même temps — vingt-quatre heures — le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ augmente avec la concentration de l'ammoniac. (Tableau III.) Le nombre de molécules d'hydrate d'argent-ammonium non ionisé augmente conformément à la loi d'action de masse, et le rapport devient plus grand au bout du même temps.

Quant au changement de valeur du rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ par l'action d'un courant d'air dans les solutions très étendues, il sera expliqué dans la cinquième partie¹.

1. V^e partie, p. 87.

II. SOLUBILITÉ DE L'OXYDE D'ARGENT DANS LA MÉTHYLAMINE.

L'oxyde d'argent se dissout dans les solutions de méthylamine. Cette analogie m'a paru pouvoir apporter quelque lumière dans cette étude, d'autant plus facilement que, même pour les fortes concentrations, le dépôt ne devient pas fulminant.

Cette étude n'a été amorcée, à ma connaissance, que par Euler¹ qui a mesuré la solubilité de l'oxyde d'argent dans deux solutions de méthylamine, de concentration 0,5 et 1 molécule. J'ai repris ces mesures. La méthylamine obtenue par le procédé Brochet et Cambier² a été purifiée de la façon suivante : la dissolution a été secouée longuement avec de l'aldéhyde benzoïque en léger excès ; l'imine obtenue, mélangée à l'excès d'aldéhyde, est décantée et distillée à la pression atmosphérique (E : 175 — 178), puis traitée par l'acide chlorhydrique qui régénère le chlorhydrate ; l'aldéhyde benzoïque remis en liberté ressort pour un autre traitement. Ce procédé élimine l'ammoniac et la di et la triméthylamine.

Pour l'étude de la solubilité, j'ai pris des solutions de méthylamine de concentration un peu supérieure à celle que je désirais et j'y ai ajouté de l'oxyde d'argent non séché³. On agite de temps en temps les fioles bouchées et on décante après vingt-quatre heures. L'argent est analysé à l'état de chlorure et la méthylamine à l'état de chlorhydrate séché d'abord au bain-marie, puis à poids constant au dessiccateur. Les nombres sont la moyenne de deux analyses.

On obtient ainsi le tableau VI.

L'examen de ce tableau suggère les remarques suivantes :

1^o Le rapport $\frac{\text{CH}_3\text{NH}^2}{\text{Ag}}$ constant pour les solutions contenant moins de deux molécules de méthylamine au litre, croît ensuite très rapidement, beaucoup plus rapidement que dans le cas de l'ammoniac.

2^o Pour des teneurs croissantes de méthylamine,

1. *B. D. chem. Gesell.*, 36, 1903, p. 1854. ⁴

2. *Bull. Sté. chim.*, 13, 1895 ; p. 534.

3. De façon que la dissolution soit plus rapide.

TABLEAU VI

N° des Solutions.	Molécules de CH_3NH_2 au litre.	Atomes d'Ag au litre.	Nombre total de Molécules.	Nombre de molécules trouvées volumétr.	Rapport $\frac{\text{CH}_3\text{NH}_2}{\text{Ag}}$
23	0.440	0.104	0.544	0.532	4.230
24	1.412	0.340	1.752	1.728	4.153
25	2.095	0.504	2.599	2.626	4.156
26	3.279	0.731	4.010	3.972	4.485
27	3.556	0.759	4.315	4.262	4.685
28	5.716	0.954	6.670	6.126	5.991
29	8.230	0.885	9.115	8.863	9.299
30	9.333	0.658	9.991	9.970	14.18

la teneur en argent croît d'abord, passe par un maximum, puis diminue assez rapidement. On peut trouver ce maximum graphiquement. Il correspond à 0,96 atome d'argent pour une teneur en méthylamine d'environ 6,25 molécules au litre. La courbe semble montrer que la méthylamine anhydre ne doit pas dissoudre du tout d'oxyde d'argent. Je ne l'ai pas vérifié. Mais la triméthylamine anhydre ne le dissout pas du tout.

Il est probable qu'il en est de même pour les solutions de plus en plus concentrées en ammoniac. Mais elles deviennent trop dangereuses pour que j'aie pu obtenir ce maximum.

3° Si on fait la somme des molécules de méthylamine et d'atomes d'argent trouvés directement et qu'on les compare au nombre de molécules d'acide chlorhydrique nécessaire pour la neutralisation en présence d'hélianthine, on trouve (sauf pour la solution 25, où il doit y avoir une erreur) que ce dernier nombre est systématiquement trop faible. Je n'ai pas encore d'explication nette de ce fait, qui est dû probablement à l'oxydation de la méthylamine en acide formique. Corrélativement, les solutions concentrées de méthylamine laissées avec un excès d'oxyde d'argent forment sur le verre un miroir d'argent. Je compte reprendre cette question.

RÉSUMÉ DE LA PREMIÈRE PARTIE.

1^o Je confirme les résultats de Whitney et Melcher sur la solubilité de l'oxyde d'argent dans les dissolutions aqueuses d'ammoniac depuis la concentration 0,214 mol. jusqu'à la concentration 1,522 mol. d'ammoniac au litre; je trouve pour le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ le nombre donné par ces auteurs.

2^o J'étends ces résultats aux solutions plus concentrées contenant jusqu'à 3 molécules d'ammoniac au litre.

3^o Je montre que pour les solutions plus concentrées allant jusqu'à 9,6 mol. au litre, le rapport augmente très légèrement. Mais ce mot de solubilité n'a plus de sens, il y a réaction de l'oxyde d'argent sur l'ammoniac, formation lente d'amidure d'argent beaucoup moins soluble que l'oxyde d'argent et rendant l'excès d'oxyde d'argent de plus en plus fulminant.

4^o Dans les solutions étendues et saturées où le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ est constant, mais décantées de l'excès d'oxyde d'argent, un courant d'air chasse l'ammoniac sans donner d'abord de précipité, et quand le précipité apparaît, le rapport a notablement diminué.

5^o Je confirme les résultats d'Euler sur la solubilité de l'oxyde d'argent dans la méthylamine, pour les solutions allant jusqu'à une molécule de méthylamine au litre. Je montre que pour les solutions plus concentrées le rapport $\frac{\text{CH}^3\text{NH}^2}{\text{Ag}}$ augmente très rapidement. La solubilité de l'oxyde d'argent dans des solutions de méthylamine de concentration croissante passe par un maximum pour une teneur d'environ six molécules au litre, et ce maximum est inférieur à un atome d'argent.

DEUXIÈME PARTIE

Décomposition de la solution ammoniacale d'oxyde d'argent en présence d'un excès d'ammoniac.

Étude qualitative et données numériques expérimentales.

Nous avons vu que pour les concentrations en argent assez fortes, supérieures à 0,35 atomes environ au litre, les solutions, laissées en vase fermé en présence de l'excès d'oxyde d'argent, donnent de l'argent fulminant, d'autant plus rapidement que la concentration est plus grande ; nous verrons¹ qu'il en est de même du liquide, décanté de l'excès d'oxyde d'argent, et laissé également en vase fermé.

Les résultats sont différents si l'on ajoute à la solution un grand excès d'ammoniac, pour dissoudre l'amidure d'argent formé. Une telle solution, abandonnée dans un flacon de verre fermé, dépose au bout d'un certain temps, très variable avec les conditions de l'expérience, de l'argent métallique qui forme presque toujours miroir sur le verre. En même temps, la pression à l'intérieur du vase augmente par suite du dégagement d'azote. Cette simple expérience n'a pas dû être faite souvent, car je n'ai pas trouvé d'étude sur cette décomposition. Il semble que l'on ne se soit servi que de la réduction de cette dissolution par les corps réducteurs, soit pour des études de chimie organique, soit pour l'argenture du verre.

J'ai cherché à préciser les conditions de cette décomposition spontanée, ce qui m'a aidé à préciser les modes de formation de l'argent fulminant.

Cette étude paraissait tentante à essayer ; en effet une telle décomposition est très lente aux températures ordinaires, ce qui diminue les causes d'erreur dans la mesure du temps, et sa mesure est facile ; il suffit de lire le volume d'azote dégagé ; ce volume, recueilli sur l'eau, ramené à 0° et à 76 et à l'état sec, donne le poids d'argent déposé.

Cet azote, en effet, ne contient jamais d'hydrogène ; donc, quelle que soit la façon dont la décomposition puisse

1. V^e partie, p. 97.

être envisagée, elle se ramène toujours à



c'est-à-dire qu'un atome d'azote correspond à 3 atomes d'argent¹.

I. — MODE OPÉRATOIRE

J'ai employé des tubes ayant la forme de la figure 1. Le réservoir A a 13 cc. pour les opérations faites sur

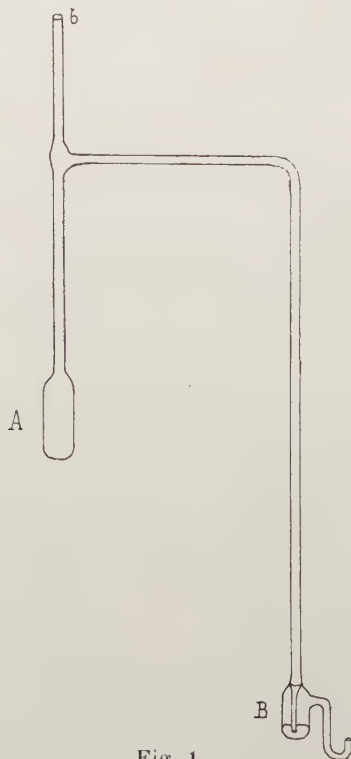


Fig. 1.

10 cc., 24 à 25 cc. pour les opérations faites sur 20 cc. Le tube de dégagement débouche dans un petit réservoir B

¹ 1. On peut en effet supposer la formation d'azoture, d'amidure ou d'imidure intermédiaire. Ce qui donne les réactions couplées.

$3 \text{ Ag}^2\text{O} + 2 \text{ NH}^3 = 2 \text{ Ag}^2\text{N} + 3 \text{ H}^2\text{O}$ et $2 \text{ Ag}^2\text{N} = 6 \text{ Ag} + \text{N}^2$
 $2 \text{ Ag}^2\text{O} + 2 \text{ NH}^3 = 2 \text{ Ag}^2\text{NH} + 2 \text{ H}^2\text{O}$ et $2 \text{ Ag}^2\text{NH} + \text{Ag}^2\text{O} = 6 \text{ Ag} + \text{N}^2 + \text{H}^2\text{O}$.
 $\text{Ag}^2\text{O} + 2 \text{ NH}^3 = 2 \text{ AgNH}^2 + \text{H}^2\text{O}$ et $2 \text{ AgHN}^2 + 2 \text{ Ag}^2\text{O} = 6 \text{ Ag} + \text{N}^2 + 2 \text{ H}^2\text{O}$.

contenant un peu de mercure qui sert de soupape et débouche sur la cuve à eau.

Ces tubes, d'abord lavés, sont remplis d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium qu'on y laisse deux jours, puis soigneusement lavés à l'eau distillée et séchés à l'abri des poussières¹. On les remplit, par un tube à entonnoir, d'un volume connu de solution, et on ferme au chalumeau le haut du tube *b*, en prenant la précaution de ne pas laisser entrer les gaz réducteurs de la flamme ; le tube est long et la fermeture se fait très rapidement en flamme la plus oxydante possible.

Les tubes sont alors introduits dans le thermostat.

Il est constitué par une caisse de zinc parallépipédique de 44 cm. × 16 cm. et de 18 cm. de hauteur contenant 10 litres d'eau. Le couvercle, également en zinc, est percé de trous assez larges pour laisser passer les tubes, qui sont maintenus par des bouchons de liège. Le chauffage est assuré par un bec spécial, ne s'éteignant pas en veilleuse, et par un régulateur à toluène. Deux thermomètres permettent de vérifier la température qui reste ainsi de longs mois à 30°, jour et nuit, avec une précision de 1/10 de degré.

Les tubes de dégagement sont placés de chaque côté du thermostat et plongent dans deux cuves à eau. Un support permet de mettre sur chaque tube une éprouvette graduée en 1/10 de cc.

L'eau de la cuve étant saturée en azote, il était inutile de tenir compte de la solubilité.

Le thermostat étant à la température voulue, ordinairement 30°, on y place les 12 tubes et on attend une demi-heure que l'air des tubes se soit mis en équilibre de température avec le bain. On dispose alors les éprouvettes graduées. Puis on mesure, tous les jours, à la même heure, le volume de gaz dégagé (mélange d'azote et d'air) dans toutes les éprouvettes. On lit la température de ce gaz sur des thermomètres placés près des éprouvettes, on fait la correction des hauteurs d'eau², de la tension de vapeur d'eau, de la pression atmosphérique et de la température³.

1. Les poussières ou les graisses agissent comme réducteurs et faussent considérablement les résultats.

2. Ces hauteurs d'eau sont mesurées une fois pour toutes, on lit la hauteur d'eau au centimètre près, ce qui est bien suffisant.

3. Il y a eu ainsi 3038 lectures de faites. J'avais établi des barèmes, faciles à construire puisque les températures varient peu, qui m'ont permis de simplifier ces calculs qui sont fastidieux.

Le volume de gaz dégagé donne le poids d'oxyde d'argent décomposé ; comme on connaît le poids d'oxyde introduit dans la solution, on calcule le p. 100 d'oxyde d'argent décomposé. Ce sont les résultats ainsi obtenus qui sont donnés dans les tableaux suivants et qui ont servi à construire les courbes, où les temps sont en abscisses et les p. 100 de décomposition en ordonnées.

Il était probable, et l'expérience l'a confirmé, que la vitesse de décomposition dépendait de la concentration en ammoniac ; aussi ai-je tenu à m'assurer si, avec le dispositif choisi, la perte en ammoniac, entraîné par l'azote, était négligeable.

Pour cela, j'ai employé un tube analogue, contenant 10 cc. de la solution C la plus habituelle, renfermant 7,43 mol. d' NH_3 au litre ; mais le gaz, avant de se dégager sur la cuve à eau, barbote dans 10 cc. d'acide sulfurique normal. Après trente-quatre jours à 30° on recueille 20 cc. d'azote ; et l'ammoniac entraîné n'est que de 0,3 p. 100.

Une seconde expérience a été faite avec les solutions les plus concentrées d' NH_3 employées, c'est-à-dire 14,12 mol. au litre.

La perte après vingt-huit jours n'est que de 1,2 p. 100. J'ai alors considéré la correction à faire comme négligeable, d'autant plus que je n'ai que très rarement employé ces concentrations.

Pour chaque série d'expériences, on remarque que les solutions employées sont un peu différentes. En voici les raisons : Puisque la dissolution se décompose d'elle-même, on doit la faire au moment du remplissage. D'autre part, l'oxyde d'argent, précipité depuis plusieurs jours, et surtout séché, se dissout lentement et laisse un dépôt de sous-oxyde d'argent¹ qui exige une filtration lente. On emploie alors de l'oxyde d'argent, fraîchement précipité et humide où la teneur en eau est rapidement dosée et on le dissout dans de l'ammoniaque de titre un peu supérieur à celui que l'on désire. On fait le remplissage des tubes, ce qui demande deux heures au maximum ; ce n'est qu'après ce remplissage que la dissolution est analysée.

1. Voir Introduction, page 5.

Chaque série d'expériences est faite pour étudier l'influence d'un seul facteur, qui seul varie, d'un tube à l'autre ; de sorte que la variation de la solution, d'une série à une autre, n'a pas d'importance.

J'ai, presque toujours, employé un nombre de tubes double du nombre d'expériences à faire, de façon que deux tubes puissent se contrôler, et j'ai pris la moyenne des deux résultats.

D'habitude, les indications des deux tubes sont comparables ; quelquefois, les volumes mesurés ont une différence absolue constante, que je ne m'explique pas bien. Au début l'erreur relative est énorme, elle peut atteindre 30 p. 100 ; puis elle s'atténue et devient de l'ordre de 0,5 cc. pour 25 ou 30 cc., c'est-à-dire à peine 2 p. 100. Quand, à la fin, la différence est supérieure à 5 p. 100, les résultats sont rejetés.

Aussi les valeurs des fins de courbe sont-elles supérieures comme précision à celles du début.

Je me suis loué de cette précaution ; trois fois, j'ai eu des indications nettement discordantes avec des tubes semblables ; l'un des deux semblait paralysé, soit au début, soit à un moment donné ; et il ne se dégageait plus d'azote. Dans ces conditions les résultats n'ont pas été retenus. La plupart du temps les deux tubes donnent les mêmes résultats avec une fidélité qui m'a surpris, étant donné le grand nombre de facteurs qui peuvent intervenir.

II. INFLUENCE DES FACTEURS DE DÉCOMPOSITION

A) *Influence de la température.* — L'élévation de température augmente la vitesse de réaction. C'est un fait bien connu, aussi n'en ai-je pas fait de recherche systématique. On peut, pourtant, se rendre compte de l'ordre de grandeur du coefficient de température en comparant les deux séries d'expériences correspondant aux tableaux et aux courbes X et XI. Dans ces deux séries, les concentrations en argent et en ammoniacale sont les mêmes, ainsi que les poids de catalyseur ; seule la température varie.

En interpolant sur les courbes pour trouver les temps de demi-décomposition de l'oxyde d'argent total, on trouve :

Poids de catalys.	Temps de 1/2 décompos.		$\frac{t_1}{t_2}$
	$t_1 = 20^\circ$	$t_2 = 30^\circ$	
0.1	41.5	11	3.7
0.2	26	6.75	3.8
0.3	19	4.75	4.0
0.5	13.5	3.5	3.8

Si on cherche la demi-décomposition correspondant à la limite, on trouve :

0.2	19	5	3.8
0.3	13	3.75	3.5
0.5	9.5	3	3.2

Pour une élévation de température de 10° , la vitesse de la réaction devient 3.8 fois plus grande environ.

Les opérations devront donc être faites dans des thermostats.

J'ai choisi pour la plupart des expériences la température de 30° , température la plus basse, facile à obtenir constante, surtout en été.

On trouvera pourtant quelques expériences à la température du laboratoire qui n'est constante qu'à quelques degrés près, c'est que ces expériences, durant plusieurs mois, il arrivait que mes trois thermostats, contenant douze tubes chacun, étaient occupés. La précision de ces mesures doit donc être considérée comme moins bonne que dans les autres expériences.

B) *Influence de la lumière.* — Puisqu'il s'agit de composés de l'argent, il était indiqué de chercher si la lumière avait une action sur la vitesse de décomposition. La solution est enfermée dans quatre tubes analogues ; deux de ces tubes sont complètement entourés de carton noir, les deux autres sont nus. Ces 4 tubes sont placés à côté les uns des autres, entremêlés, sur une terrasse recevant le

soleil pendant six à sept heures par jour, au mois de mai 1921, période de jours très ensoleillés. Les conditions sont donc les mêmes pendant la nuit et, à part la lumière, à peu près les mêmes pendant le jour ; car la température des tubes non protégés doit s'élever un peu plus que celle des autres, à cause du rayonnement.

Les résultats sont donnés dans le tableau VII.

TABLEAU VII.

Influence de la lumière.

Solution B. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag}=1.031 \text{ atome au litre.} \\ \text{NH}^3=7.24 \text{ moléc. au litre.} \end{array} \right.$

Temps en jours.	Pas de catalyseur.		0,2 gr. d'Ag catalys.	
	Obscurité.	Lumière.	Obscurité.	Lumière.
1			3.5 %	4.5 %
2			9.0	8.0
3			14.4	13.9
7			15.6	17.9
8			16.7	18.6
9	début	début	17.2	19.1
11			18.4	20.5
12	1.2 %	1.2 %		
13	1.3	1.3		

On voit que la vitesse de décomposition en présence du catalyseur est un peu supérieure pour les tubes ensoleillés. Mais la température est un peu supérieure dans ces tubes pendant le jour.

J'admets alors que la différence provient de cet excès de température, difficile à éviter, et que la lumière n'a pas d'action accélératrice sensible. D'ailleurs, même en supposant une légère action de la lumière, cette action est complètement supprimée par le thermostat. Mais ces expériences étaient nécessaires, pour montrer qu'on peut impunément manipuler les solutions pendant quelques heures à la lumière du laboratoire.

C) *Influence du choc et de l'agitation.* — Au début de mes recherches, j'avais pensé que l'agitation devait avoir une grande importance ; et j'avais imaginé un appareil électromagnétique donnant constamment des chocs aux tubes plongés dans le thermostat. Je n'ai pu, à cause de la dépense, faire construire cet appareil. Alors, pour me rendre compte grossièrement de l'influence de l'agitation, j'avais mis deux tubes identiques dans le thermostat. L'un d'eux était immobile, l'autre recevait quelques secousses toutes les heures dans la journée. Au moment du choc, on voit toujours se dégager quelques bulles accrochées à l'argent en poudre, mais comme la réaction est très lente, cet effet immédiat n'a presque pas d'importance sur l'effet total d'une journée ; les deux tubes diffèrent l'un de l'autre les premières heures, ou le premier jour, puis ces différences s'atténuent, pour se fixer à 3 ou 4 p. 100 les jours suivants.

J'ai supprimé alors l'agitation. Plus tard, j'ai pourtant voulu avoir des conclusions plus nettes.

J'ai alors utilisé deux tubes, le plus possible identiques, ayant la forme de la figure 2. L'extrémité A est en commu-

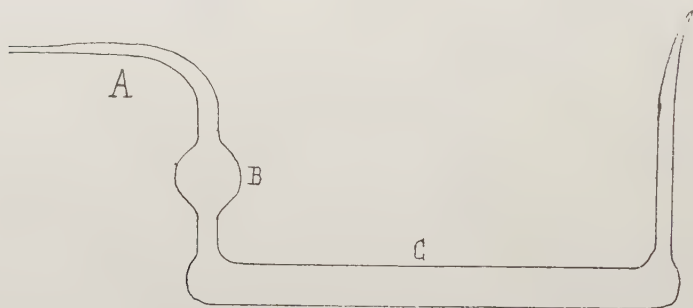


Fig. 2.

nication, par un tube de caoutchouc de 50 cm., avec la soupape à mercure placée sur la cuve à eau sous l'éprouvette graduée. Les deux tubes contiennent le même poids d'argent catalyseur et le même volume de la même solution. L'un est immobile, l'autre est fixé sur un chariot ayant un vif mouvement de va-et-vient produit par un petit moteur électrique (187 allers et retours par minute).

Il y a un brassage énergique. L'agitation a lieu

pendant douze heures, puis les deux tubes sont laissés en repos pendant la nuit.

Les résultats sont donnés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Influence de l'agitation.

Solution P } Ag = 0.5 atome au litre. Catalyseur 2 gr. p. 25 cc.
 } NH^3 = 3.7 mol. au litre. Température 20°.

Temps en jours.	Tube immobile.	Tube à agitation.	Erreur relative.
1	13.1%	15.6%	16%
2	27.5	29.2	5.8
4	44.3	45.7	3.0
6	47.5	48.5	2.0
8	51.6	52.4	1.7
11	57.6	59.1	2.0
18	65.5	64.4	1.7

On voit que, à part le premier jour, les erreurs relatives sont à peu près de l'ordre de celles qu'on obtient en n'agitant pas les tubes.

Il y a même un fait assez curieux. A la fin de la journée d'agitation, le tube en mouvement présente toujours une différence assez grande avec le tube immobile, mais cette différence s'atténue pendant la nuit, ce qui s'explique en supposant que l'agitation détache les bulles adhérentes à l'argent, mais ne change rien à la vitesse de la réaction elle-même.

Cette expérience m'a permis de continuer les recherches dans les thermostats. Mais elle m'a conduit aussi à ne pas accorder trop de créance aux résultats des premières heures, quand la réaction est rapide.

D) *Influence des catalyseurs solides.* — 1° *Influence du verre.* — Dans ses expériences sur la catalyse de l'eau oxygénée¹, Lemoine s'est aperçu que le verre augmentait

1. J. chim. phys., 12, 1914, p. 51.

la vitesse de décomposition. J'ai cherché si le verre était un catalyseur pour la solution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque.

Une première expérience a été faite avec la solution C. (Argent 0,990 at., Ammoniac 7,43 mol.) à 30°.

Deux tubes contiennent 5 cc. de la solution, mais l'un d'eux contient du verre finement pulvérisé, desséché et calciné au rouge sombre. Après douze jours, sans verre, il y a 18, 9 p. 100 d'oxyde d'argent décomposé ; avec la poudre de verre, il y a 35, 7 p. 100 de décomposé. L'influence du verre est donc nette.

Comme il pouvait s'agir de l'influence d'une poudre, l'expérience a été recommencée autrement.

Quatre bouteilles identiques, soigneusement paraffinées, à l'intérieur contiennent 20 cc. de la solution L (argent 0,934 at., Ammoniac 14,64 mol.) ; deux des bouteilles contiennent 10 gr. de verre cassé, mais non pulvérisé, les deux autres servent de témoin. On les laisse 20 jours à la température du laboratoire.

Dans les bouteilles contenant du verre la décomposition est de 26, 91 p. 100 et 29, 50 p. 100 ; dans les bouteilles sans verre, 7,89 p. 100 et 8, 19 p. 100¹. L'argent s'est déposé sur le verre.

Donc le verre augmente la vitesse de réaction.

On en déduit que la forme du récipient, qui modifie le rapport entre la surface de contact et le volume du liquide doit avoir de l'importance. Aussi dans toutes les expériences que j'ai faites, me suis-je astreint à toujours employer des récipients semblables.

2° *Influence de divers autres catalyseurs.* — J'ai comparé, à la température ordinaire, la décomposition de la dissolution sans catalyseur à la décomposition de la même solution contenant de l'argent en poudre, de la mousse de platine, du bioxyde de manganèse pulvérisé et de la silice précipitée et calcinée. Les résultats sont donnés dans le tableau IX et reportés sur les courbes IX.

On voit que tous les corps essayés agissent comme catalyseurs ; d'une part, ils diminuent la période d'inertie au début de la réaction, d'autre part ils augmen-

1. Une des bouteilles en paraffine a détoné quand on a voulu l'ouvrir. Il s'y est donc formé de l'argent fulminant, ce qui ne se produit pas dans le verre. Voir V^e partie, p. 99.

TABLEAU IX

Influence de différents Catalyseurs.

Solution B $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag} = 1.031 \text{ atome au litre.} \\ \text{NH}^3 = 7.24 \text{ molécules au litre. Température } 20^\circ. \end{array} \right.$

Temps en jours.	I Pas de catalyseur.	II Ag—0,1 gr	III Ag—0.5 gr	IV Mousse de Pt. 0.1 gr.	V SiO ² -0.5 gr	VI MnO ² -0,1 gr
2			3.4			
4		traces	7.9		3.9	3.3
6	traces	2.9	17.5	1.0	12.8	10.7
8	1.1	3.7	32.0	1.4	18.7	18.8
10	1.5	4.6	42.7	2.3	22.0°	26.2
12	1.6	6.5	49.6	2.4	24.5	34.9
14	1.6	9.0	55.6	2.8	27.5	43.0
16	1.8	11.5	58.9	3.3	29.2	48.8
18	2.0	14.7	61.4	4.2	30.4	54.6
20	2.2	19.9	63.6	4.7	32.5	59.3
22	2.5	24.3	64.8	4.9	32.7	61.9
24	3.2	29.2	64.9	5.6	33.1	63.5
26	3.2	33.8	65.2	6.1	33.6	64.2
28	3.4	38.6	65.8	8.2	34.1	65.7
32	4.6	43.4	65.9	10.7	35.3	67.3
34			66.0			
36				16.8		
39		49.9	66.7	22.4	37.4	69.4
40	8.2				37.4	
42	9.4	50.1	66.7	28.4	37.4	69.4

tent la vitesse quand la décomposition est commencée.

La mousse de platine, contrairement à ce que j'en attendais, ne paraît guère avoir d'action.

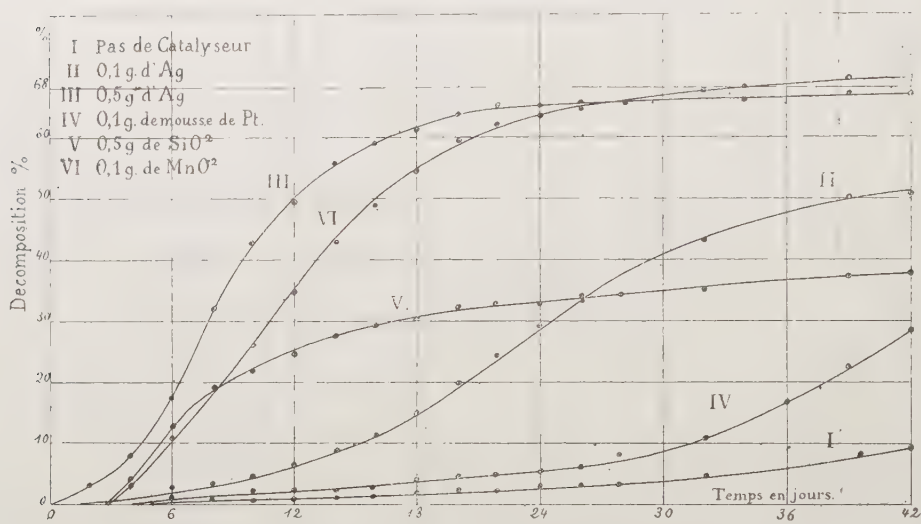
L'argent précipité au contraire est un catalyseur très actif ; son poids intervient et la courbe de décomposition obtenue présente l'allure en S, avec point d'inflexion, qui caractérise les auto-catalyses.

La SiO² et le MnO² donnent des résultats plus compliqués ; l'influence du catalyseur est manifeste, mais comme la décomposition donne de l'argent qui catalyse

aussi, la dissolution se trouve en présence de deux catalyseurs, les courbes sont plus compliquées.

COURBES IX

Solution B. $\left\{ \begin{array}{l} \text{AgOH } 1,031 \text{ mol.} \\ \text{NH}^3 \text{ 7.24 mol.} \end{array} \right.$ *Influence de Catalyseurs.*



Dans ces conditions, je me suis borné à étudier l'influence de l'argent.

III. ETUDE SPÉCIALE DU CATALYSEUR ARGENT

A. *Influence de poids différents de la même poudre d'argent.* — L'argent employé a été obtenu par la méthode de Gombert et Cone¹; réduction électrolytique du chlorure d'argent par le couple zinc-platiné, le zinc étant séparé du chlorure d'argent par un vase poreux. L'argent pulvérulent obtenu est lavé à l'eau, à l'ammoniaque, de nouveau à l'eau, puis à l'alcool-éther, et séché dans le vide, enfin chauffé à 150°. Puis la poudre est passée entre les tamis 100 et 150.

1. COMBERG et CONE. *B. D. chem. Gesell.*, 39, 1906, p. 3286.

La première série d'expériences a été faite à la température du laboratoire qui varie peu ; la moyenne des températures observées a été 20°, avec limites 17° et 21°. L'opération a duré cent trente-neuf jours pour savoir si l'on obtenait une limite.

Les résultats sont donnés dans le tableau X et reportés sur les courbes X.

TABEAU X

Influence de poids différents d'Argent.

Solution C. } Argent 0.990 atome au litre. Température 20° env.
 } NH³ 7.43 molécules au litre. Opéré sur 10 cc.

Temps en jours.	I Pas de catalyseur.	II Ag=0.1 gr	III Ag=0.2 gr	IV Ag=0.3 gr	V Ag=0.4 gr	VI Ag=0.5 gr
1		traces	traces	0.8	1.0	1.4
2		0.1	1.4	1.6	2.0	3.0
3		0.2	2.0	2.4	3.7	4.7
4		0.4	2.7	3.6	4.5	7.1
5		1.1	3.7	5.1	6.1	10.3
6		1.3	3.9	6.9	9.1	14.0
7		1.6	4.7	8.9	11.9	18.5
8		1.9	5.8	11.3	15.4	23.8
10		2.8	8.7	17.7	23.8	37.4
12		4.1	13.1	26.6	35.4	45.4
14		5.8	17.8	36.7	44.0	51.8
16		7.8	23.3	43.0	49.1	55.9
18		9.3	29.9	47.3	52.7	57.2
21		15.4	39.8	52.9	56.9	60.4
26	traces	27.1	49.7	58.6	62.1	64.3
28		30.5	50.8	59.8	62.7	64.3
30		33.0	52.3	60.6	62.9	64.6
32	1.0			61.0	63.2	64.9
54	21.5	58.1	65.7	65.4	66.6	65.0
87	43.4	58.1	65.7	65.4	66.6	65.0
139	47.4	58.6	65.7	65.4	66.7	65.8

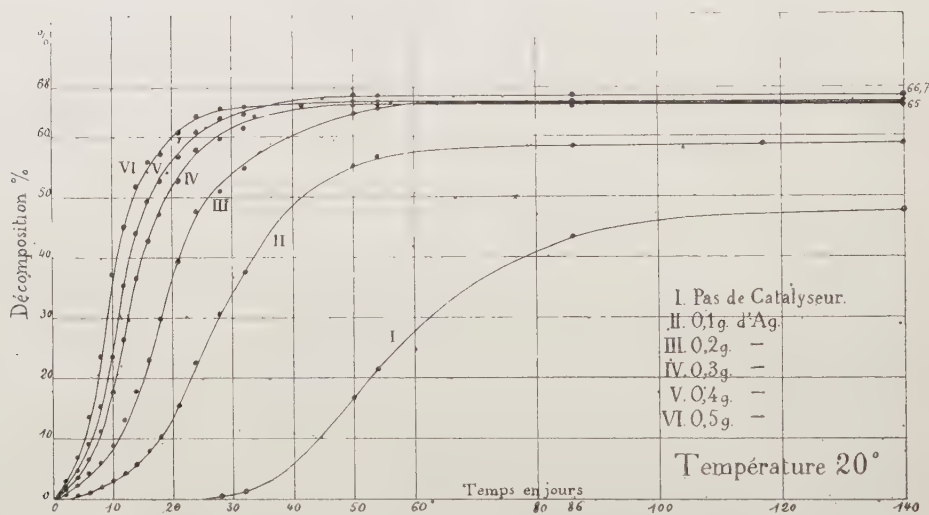
L'examen de ce tableau et de ces courbes conduit aux remarques suivantes :

1° Ces expériences ont été faites avec deux tubes

semblables pour chaque poids de catalyseur ; les résultats se sont montrés très comparables entre eux, les différences au bout de vingt jours n'étant que de l'ordre de 1 à 2 p. 100; il n'y a donc pas de phénomènes aberrants qui empêcheraient toute discussion.

COURBES X

Solution C. } AgOH 0.99 mol. *Influence du Catalyseur Ag.*
 } NH^3 7.43 mol.



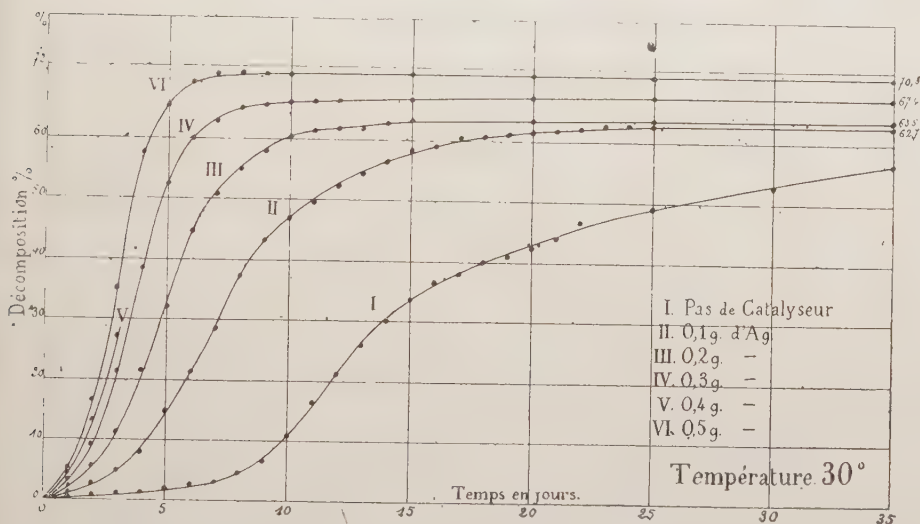
2° L'influence du poids du catalyseur est manifeste, surtout au début de la réaction, puis cette influence devient moins importante, comme on pouvait le prévoir, puisqu'il se dépose de l'argent. Au bout du 30^e jour, le poids d'argent déposé dans les quatre derniers tubes est à peu près le même.

3° La période d'inertie, quand il n'y a pas de catalyseur, est extrêmement variable; on le voit en comparant le tableau X au tableau IX où les solutions sont très peu différentes, les températures très voisines, le volume de la dissolution le même dans des appareils semblables. Au contraire, en présence de 0,5 gr. d'argent les phénomènes sont tout à fait comparables ; la décom-

position est de 3,4 p. 100 dans l'un des tableaux et 3 p. 100 dans l'autre après deux jours, de 65,9 et 64,9 p. 100 après 32 jours. Donc si l'on veut comparer différentes solutions, on devra le faire en présence d'un fort poids de catalyseur argent.

COURBES XI

Solution C. } AgOH 0.99 mol.
 NH_3 7.43 mol. *Influence du Catalyseur Ag.*



4° On voit nettement apparaître une limite de décomposition, indépendante du catalyseur.

Ces limites sont :

Dans le tableau IX pour 0,5 d'argent 66,7 p. 100

Dans le tableau X pour 0,2 d'argent 66,7 p. 100

Dans le tableau X pour 0,3 d'argent 65 4 p. 100

Dans le tableau X pour 0,4 d'argent 66,7 p. 100

Dans le tableau X pour 0,5 d'argent 65,8 p. 100

qui sont des nombres très comparables.

La deuxième série d'expériences a été faite au thermostat à 30°. Elle a duré trente-quatre jours.

Les résultats sont donnés dans le tableau XI et les courbes XI.

TABLEAU XI

Influence de poids différents d'Argent.

Solution C } Argent 0.990 atome au litre. Tempér. 30° exacte.
 } Ni^{2+} 7.43 molécules au litre. Opéré sur 10 cc.

Temps en jours	I Pas de catalyseur.	II Ag=0.1 gr	III Ag=0.2 gr	IV Ag=0.3 gr	V Ag=0.4 gr	VI Ag=0.5 gr
2	0.9	2.9	5.4	8.8	13.5	16.5
3	1.1	4.6	11.3	21.6	27.1	35.2
4	1.4	8.1	21.6	38.4		57.4
5	1.9	14.6	32.5	52.4		65.7
6	2.9	21.3	44.4	59.5		69.2
7	3.3	28.4	50.6	63.0		70.8
8	5.1	37.0	54.9	65.0		
9	6.7	43.5	58.0	66.5		
10	11.0	46.8	60.3	66.5		
11	16.7	49.8	62.0	66.8		
12	21.4	52.2	62.2			
13	26.0	54.3	62.5			
14	30.3	56.2	62.9	66.9		
16	36.2	59.2	63.3			
18	40.0	61.2				
20	42.7					
22	46.8	61.3				
25	48.8					
30	52.7					
34	56.7	62.7	63.5	67.4		70.8

L'examen de ce tableau et de ces courbes conduit aux remarques suivantes :

1° Les deux tubes se sont montrés encore comparables entre eux, surtout au début ; il y a, à la fin, un peu plus d'irrégularités que dans l'expérience précédente ; les tubes I et les tubes IV ont des différences inférieures à 1 p. 100 ; les tubes II, III et VI ont des différences atteignant 4 et même 5 p. 100 ; un des tubes V s'est arrêté quelques jours après le cinquième jour, et la décomposition a repris ensuite sans que j'aie pu en comprendre la raison ; les deux tubes étant très différents, je n'ai pas conservé leurs résultats.

2° La période d'inertie est bien diminuée quand la température s'élève, même pour les tubes sans catalyseurs.

3° La limite de décomposition est atteinte plus rapidement quand la température s'élève ; elle ne semble pas très différente de la précédente, mais elle semble dépendre légèrement du poids du catalyseur. Il est probable que l'opération n'a pas duré assez longtemps, et que les limites ne sont pas atteintes pour les tubes à faible poids de catalyseur.

L'augmentation de poids du catalyseur se fait de moins en moins sentir. La troisième série d'expériences a été faite pour s'en assurer. Elle a duré quinze jours à 15°. Les résultats sont donnés dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Poids différents d'Argent.

Solution M } Argent 0.501 atome au litre. Température 15°.
 Ammoniaque 7.33 moléc. au litre. Opéré sur 16 cc.

Temps en jour.	I Pas de catal.	II Ag=0.5 gr.	III Ag=1 gr.	IV Ag=2 gr.	V Ag=12 gr.
0.5		6.9 %	10.8 %	12.6 %	14.2 %
1	2 %	14.5	18.4	19.6	18.1
2	2	20.5	24.1	24.7	19.9
3	3.0	24.4	27.7	28.6	21.7
15	4.5	30.1	33.2	34.1	26.2

On voit que pour 16 cc. de solution, 1 gr. de catalyseur influe plus que 0,5 gr., mais que 2 gr. donnent à peu près les mêmes résultats que 1 gr., et que 12 gr. n'augmentent pas la vitesse. Il semble même que la vitesse est diminuée ; ce résultat paradoxal est dû à ce que l'argent remplit le tube et empêche les bulles d'azote de se dégager.

B. Influence de surfaces différentes, pour un même poids d'argent catalyseur. — Quand un corps solide intervient dans une réaction, c'est la surface de contact qui entre dans les formules qui représentent cette réaction.

Or il est difficile de connaître la surface de cette poudre d'argent, qui est amorphe et probablement spongieuse. J'ai essayé de me rendre compte de l'influence de la surface en prenant l'argent sous forme de fils cylindriques de rayons différents.

On prenait un mètre de fil qu'on pesait avec soin. On en déduisait la longueur correspondant à 1 gr. ; on la mesurait et on calculait la surface. Ces fils étaient recuits pour éliminer les graisses, et introduits dans des tubes, bien identiques, où l'on versait le même volume d'une solution. Comme toujours, deux tubes ayant la même surface de fil, se contrôlent mutuellement.

Ces fils d'argent étaient de rayon très variable : les longueurs ont été comprises entre 0,475 mètre et 172 mètres, ce qui donne des surfaces variant de 7 à 143 cq.

Les résultats sont donnés dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Même poids d'argent. 1 gr. Surface différente.

Solution S { Argent 0.5 atome au litre. Température 30° exact.
Ammoniaque 9.35 moléc. au litre. Opéré sur 20 cc.

Temps en jour.	I 0 475 m. S.=7.52 cq.	II 2.85 mètr. S.=18.43cq.	III 10.60 mètr. S.=35.54 cq.	IV 46.51 mètr. S.=74.47 cq.	V 172 mètres. S.=143 cq.
1	3.0	2.9	3.3	4.3	4.2
2	3.3	3.4	3.5	4.6	5.1
3	3.5	3.6	3.6	5.5	6.2
4	3.9	3.6	4.3	6.6	9.1
5	4.3	3.7	4.6	6.8	10.3
6	4.4	3.9	4.8	7.7	12.1
7	4.5	4.4	6.6	8.8	13.8
8	5.9	5.3	8.2	10.2	16.4
9	6.8	6.2	9.9	11.8	18.5
10	7.8	7.0	11.4	13.2	20.7
11	9.0	7.9	13.0	14.7	22.5
13	10.5	9.7	15.5	17.0	25.0
15	13.3	12.3	19.3	20.8	26.2
43	36.7	35.7	36.8	35.2	37.3

L'examen de ce tableau permet les remarques suivantes :

1° Les deux tubes de contrôle ne sont plus aussi comparables que dans les expériences précédentes ; les différences peuvent atteindre 10 p. 100.

2° La vitesse augmente bien avec les surfaces, mais très peu. Après quinze jours, le rapport des vitesses moyennes entre les tubes I et V n'est que de 2, tandis que le rapport des surfaces est voisin de 20.

3° En comparant ces vitesses à celles qu'on obtient avec 1 gr. de poudre d'argent, on s'aperçoit que la poudre, à poids égal, catalyse bien plus énergiquement que le fil. Ce qui montre, ou bien que sa surface est incomparablement plus grande, ou bien que la nature de la surface intervient, ce qui est probable¹.

Je me suis même demandé si le catalyseur n'avait pas un effet purement physique, dû simplement aux rayons de courbure qui créent une zone de condensation très mince où la réaction est plus énergique, ou si ce n'était pas l'air introduit avec la poudre qui agirait comme catalyseur. Alors une poudre quelconque agirait de la même façon.

Mais nous avons vu que la mousse de platine n'agit pas comme catalyseur, bien qu'elle soit à grains colloïdaux et qu'elle renferme de l'air. J'ai pourtant fait une nouvelle série d'expériences, à 30°, dont voici résumés les résultats :

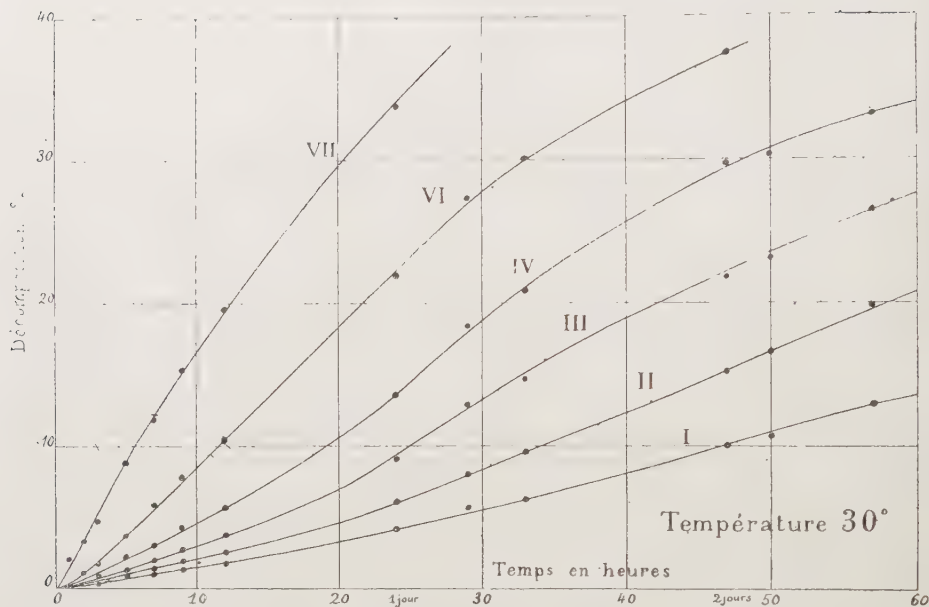
Une lame d'argent très mince de 20,5 cq. de surface donne après douze jours le même résultat que donnerait l'absence de catalyseur. Donc, une lame d'argent n'est pas catalyseur. La poudre d'argent a été longtemps bouillie avec de l'eau, lavée à l'alcool, puis à l'éther, de nouveau à l'alcool, puis à l'eau distillée, par déplacements successifs, c'est-à-dire sans avoir pu absorber d'air, puis mise humide dans les tubes et comparée au même poids de poudre n'ayant pas subi ces traitements. Les résultats sont les mêmes ; donc ce n'est pas l'air qui est catalyseur.

Enfin la poudre d'argent a été comparée au même poids de poudre d'or obtenue de la même façon. Au bout de douze jours, les tubes à argent ont donné une décomposition de 61,1 p. 100, les tubes à or une décomposition de 3,6 p. 100. Si on admet que les deux poudres ont à peu

1. Depuis ces travaux, on a trouvé des résultats analogues pour le Ni réduit. (R. THOMAS, *Journal Soc. chim. Ind.*, t. 42., 1, 1922, p. 21.)

COURBES XIV

Solution S. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Surfaces de contact variables.} \\ \text{Début de la réaction.} \end{array} \right.$



COURBES XV

Solution S. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag 0.5 atome.} \\ \text{NH}^3 \text{ 9.35 mol.} \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Surfaces de contact variables} \\ \text{Température } 30^\circ \end{array} \right.$

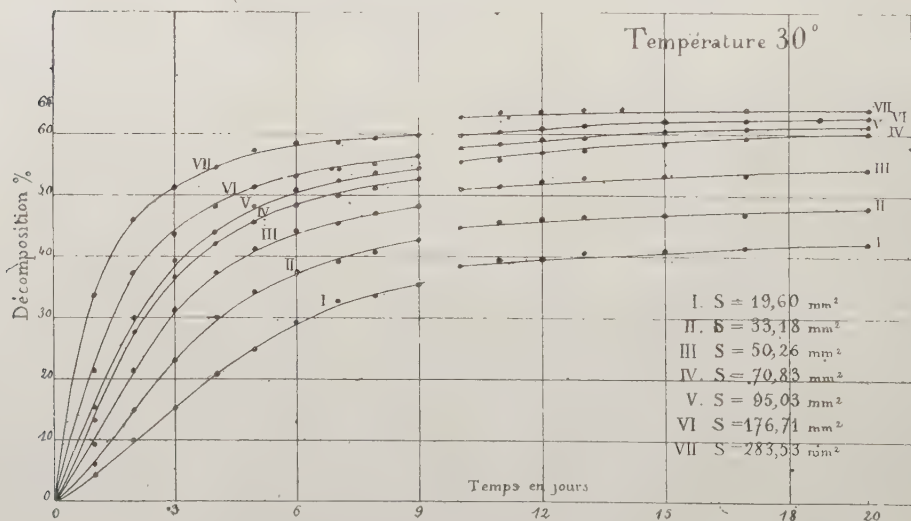


TABLEAU XIV

*Même poids d'argent en poudre catalyseur.
Surface de contact différente. Début de la réaction.*

Solution S. } Argent 0.5 atome au litre. Température 30° exact.
 } NH³ 9.35 moléc. au litre. Opéré sur 20 cc.

Temps en heures.	I S=19.60 mmq.	II S=33.18 mmq.	III S=50.26 mmq.	IV S=70.88 mmq.	V S=95.03 mmq.	VI S=176.71 mmq.	VII S=283.53 mmq.
1					0.8	0.6	2.0
2				0.5	1.3	1.1	3.2
3	0.4	0.3	0.3	0.9	1.5	1.7	4.7
5	0.8	1.2	1.3	2.2	3.4	3.8	8.7
7	0.9	1.4	2.0	3.2	4.7	5.9	11.8
9	1.4	2.0	2.8	4.3	5.9	7.8	15.3
12	1.9	2.5	3.8	5.7	7.8	10.4	19.5
24	4.2	6.0	9.1	13.5	15.8	21.8	33.8
29	5.7	8.1	12.9	18.4	20.7	27.3	39.3
33	6.7	9.7	14.7	20.8	23.2	30.2	41.6
47	10.1	15.3	21.6	27.7	30.1	37.5	46.0
50	10.7	16.7	23.0	30.2	31.8	37.7	47.1
57	12.8	19.5	25.9	33.0	34.4	40.5	49.0
72	15.6	23.1	31.2	36.2	38.9	43.8	51.2

près les mêmes surfaces, on voit que la catalyse par l'argent est bien une catalyse chimique.

C. Influence de la surface de contact poudre-liquide. — Les expériences suivantes avaient deux buts : d'une part, préciser cette notion de surface de la poudre, d'autre part, avoir des renseignements sur le début de la réaction. Pour cela, j'ai pris une solution peu concentrée, dont la décomposition est assez lente, malgré le poids du catalyseur, pour permettre de faire plusieurs mesures pendant les trois premiers jours. Puis, au lieu de prendre des récipients identiques, j'ai employé des récipients cylindriques, dont les diamètres varient, depuis 5 mm. jusqu'à 19 mm. Dans tous ces tubes, le poids de poudre d'argent est le même, la surface totale est donc la même, seule varie la surface de contact avec le liquide. Les résultats sont

donnés dans le tableau XIV pour les trois premiers jours et dans le tableau XV pour les autres jours.

TABLEAU XV.

*Même poids d'argent en poudre catalyseur 1 gr.
Surface de contact dans le tube variable.*

Solution S. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Argent 0.5 atome au litre. Température } 30^{\circ} \text{ exact.} \\ \text{NH}^3 \text{ 9.35 moléc. au litre. Opéré sur 20 cc.} \end{array} \right.$

Temps en jours.	I S=19.60 mm ²	II S=33.18 mm ²	III S=50.26 mm ²	IV S=70.88 mm ²	V S=95.03 mm ²	VI S=176.71 mm ²	VII S=283.53 mm ²
1	4.2	6.0	9.1	13.5	15.8	21.8	33.8
2	10.1	15.3	21.6	27.7	30.1	37.5	46.0
3	15.6	23.1	31.2	36.2	38.9	43.8	51.2
4	20.7	30.0	37.2	42.0	44.2	48.2	54.3
5	24.9	34.1	41.1	45.7	48.1	51.4	57.0
6	29.1	37.5	44.0	47.9	50.7	53.1	58.4
7	31.8	39.0	45.3	49.9	52.2	54.1	58.7
8	33.8	40.6	47.0	51.2	53.7	55.2	59.3
9	34.9	42.4	48.5	52.9	54.9	56.5	60.5
10	38.3	44.6	50.8	55.0	57.5	59.0	62.9
11	39.5	45.8	51.3	55.8	58.5	60.2	63.7
12	39.9	46.4	52.2	57.1	59.4	60.9	63.8
13	40.5	46.4	52.8	57.1	59.6	61.2	64.1
15	40.9	47.0	53.4	58.1	60.1	62.0	64.2
17	41.1	47.1	53.5	59.0	61.0	63.0	64.2
20	42.3	48.3	54.2	60.6	61.8	63.0	64.2

Ces courbes suggèrent les remarques suivantes :

1° Malgré les précautions prises, le début de la réaction est impossible à connaître avec précision. Les points obtenus ne se placent pas sur une courbe. On aurait de meilleurs résultats avec un appareil à agitations;

2° Le point d'inflexion qui existe encore pour les tubes I et II, disparaît peu à peu et n'existe plus pour les courbes VI et VII où la surface de contact du catalyseur et du liquide est grande ;

3° Les vitesses de réaction, comme on pouvait le prévoir, varient avec la surface de contact, sans qu'il y ait proportionnalité. Il me paraît donc bien difficile d'in-

roduire dans une équation de vitesse de réaction où entre une poudre comme catalyseur, soit le poids, soit la surface de la poudre ;

4° L'expérience a été continuée après le troisième jour, surtout pour avoir des valeurs de la limite. Or, le régulateur du thermostat s'est dérégulé entre le neuvième et le dixième jour, et la température est montée à 32°5 ; on s'en est aperçu le dixième jour, et on l'a réglé de nouveau pour 30°. Mais cette élévation de température accidentelle a produit sur les courbes un crochet très net, qui montre l'importance du thermostat.

TABLEAU XVI

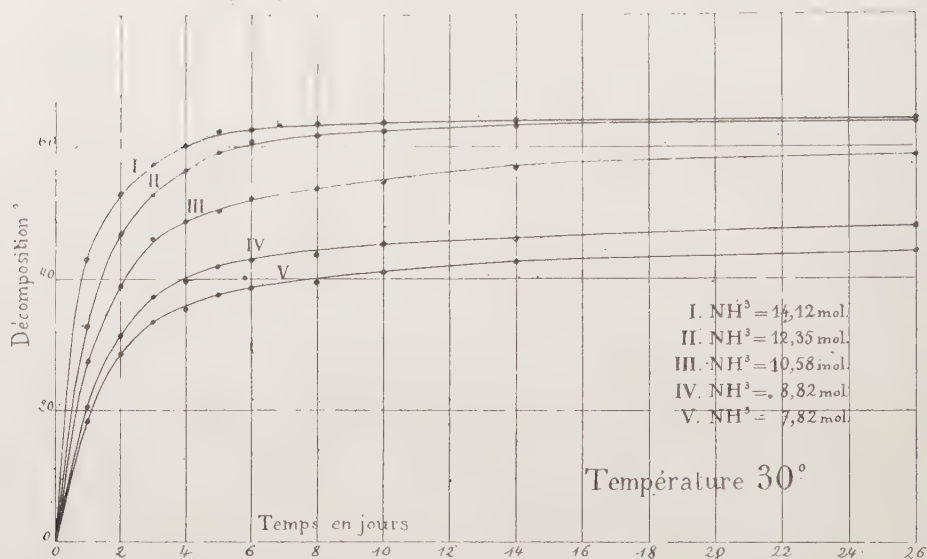
Influence de la potasse et de l'ammoniaque.

Solution B. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Argent, 0,515 atom. au litre. Temp. 20° env.} \\ \text{NH}^3 \text{ 3,62 moléc. au litre. Opéré sur 20 cc.} \\ \text{0.1 gr. Ag. cat.} \end{array} \right.$

Temps en jours.	I Témoins	II 0,5 moléc. KOH au litre.	III 1 moléc. KOH au litre.	IV 10,9 moléc. NH ³ au litre.
2		0.4	0.5	0.7
4		1.9	2.1	2.3
6	1.9	3.0	3.3	3.7
8	2.1	3.3	3.7	4.2
10	2.3	3.7	5.3	5.6
12	2.5	4.4	7.7	8.4
14	3.5	4.6	11.2	13.5
16	3.6	6.3	14.9	21.5
18	4.9	7.2	19.6	30.8
20	6.7	7.9	26.1	42.0
22	8.4	arrêt	30.8	48.6
24	9.8	inexpliqué	35.0	52.3
26	10.9		37.4	54.7
28	12.6		40.6	57.5
32	14.0		44.4	59.3
38	16.6		49.9	60.5
42	17.0		50.0	60.5

COURBES XVII

Solution N. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag} = 0.5 \text{ atome} \\ \text{Ag catalys. } 0.5 \text{ g.} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Influence de l'ammoniaque} \\ \text{I}^{\text{re}} \text{ s\u00e9rie} \end{array}$



IV. INFLUENCE DE CATALYSEURS DISSOUS

A. *Influence de la potasse et de l'ammoniaque.* —

Une premi\u00e8re s\u00e9rie d'exp\u00e9riences a \u00e9t\u00e9 faite, au d\u00e9but de mon travail, \u00e0 la temp\u00e9rature du laboratoire. Les r\u00e9sultats sont donn\u00e9s dans le tableau XVI.

On voit que la potasse acc\u00e9l\u00e8re nettement la vitesse de la r\u00e9action. L'ammoniaque aussi, mais beaucoup moins, puisque le r\u00e9sultat est \u00e0 peu pr\u00e8s le m\u00eame pour une mol\u00e9cule de potasse ou dix mol\u00e9cules d'ammoniaque.

B. *Etude sp\u00e9ciale de l'ammoniaque.* — Pour ne faire varier que la concentration en ammoniaque, j'ai op\u00e9r\u00e9 ainsi : on pr\u00e9pare deux solutions, l'une \u00e0 17 mol\u00e9cules d' NH_3 au litre (la solution commerciale renferme environ dix mol\u00e9cules), l'autre \u00e0 1,4 atomes d'argent dissous dans 9,58 mol\u00e9cules d'ammoniaque. On calcule les volumes \u00e0 employer de chacune de ces deux dissolutions et le volume d'eau n\u00e9cessaire pour avoir 20 cc. de solution con-

tenant exactement 0,5 atome d'argent et des quantités variables d'ammoniaque.

Dans une première série d'expériences, j'ai fait varier la concentration en NH^3 de 7,82 à 14,12 molécules au litre.

Les résultats sont donnés dans le tableau XVII et les courbes XVII.

TABLEAU XVII

Influence de l'ammoniaque. 1^{re} Série.

Solution N } Argent 0.5 atome au litre. Température 30° exact.
 NH³ variable. Argent catalys. 0,5 gr. Opéré sur
 20 cc.

Temps.	I NH ³ = 14.12 mol. au litre.	II NH ³ = 12.35 mol.	III NH ³ = 10.58 mol.	IV NH ³ = 8.82 mol.	V NH ³ = 7.82 mol.
1 heure	3.0	1.2	1.0	traces	traces
3 »	6.8	4.6	3.0	2.0	1.9
15 »	29.5	21.5	17.7	13.1	12.1
22 »	40.7	30.6	25.8	19.0	17.3
1 jour.	42.8	32.8	27.6	20.4	18.5
27 heures	45.5	36.0	29.8	22.3	20.1
39 heures	51.3	43.2	36.9	28.5	25.4
2 jours.	52.9	46.7	39.0	31.6	28.7
51 heures	54.4	48.6	41.6	32.2	29.1
3 jours.	57.1	52.6	45.9	37.4	33.3
4 »	60.1	56.1	48.5	39.7	35.4
5 »	62.2	59.2	50.2	41.7	37.6
6 »	62.3	60.7	52.0	43.0	38.5
8 »	63.3	61.9	53.6	43.7	39.3
10 »	63.6	62.5	54.8	45.0	40.8
14 »	63.9	63.5	56.8	45.9	42.5
26 »	63.9	64.6	59.4	47.9	43.9
40 »	65.8	64.8	61.6	50.2	46.1

Ce tableau montre que la concentration en ammoniaque augmente beaucoup la vitesse de réaction. Si l'on prend le temps de la demi-décomposition, on voit qu'il est, pour la solution III, double de celui de la solution I, alors que le rapport des concentrations n'est que de 1,33.

Dans une deuxième série d'expériences, la concen-

tration a varié de 8,82 molécules à la teneur minima en ammoniacque possible. Malheureusement cette deuxième série n'est pas comparable à la première, parce que, par suite d'une erreur, le poids d'argent catalyseur est double de celui de la série précédente.

Les solutions ont été faites comme précédemment, sauf la dernière qui a été saturée en Ag_2O , puis décantée et analysée. La teneur en argent est alors 0,554 atomes au lieu de 0,5.

Les résultats sont donnés dans le tableau XVIII et reportés sur les courbes XVIII.

TABLEAU XVIII
Influence de l'ammoniaque. 2^e Série.

Solution N } Argent 0.5 atome au litre. Température 30° exact.
 } NH^3 variable. Argent catalys. 1 gr. Opéré sur 20 cc.

Temps en heures.	I $\text{NH}^3 = 8.82$ mol.	II $\text{NH}^3 = 7.06$ mol.	III $\text{NH}^3 = 5.29$ mol.	IV $\text{NH}^3 = 3.53$ mol.	V $\text{Ag} = 0.554$ $\text{NH}^3 = 1.77$
4	7.0	5.6	5.1	3.3	
9	13.7	11.8	9.7	7.6	1.7
22	29.5	25.2	20.7	22.0	3.2
32	36.8	31.9	27.1	29.3	4.6
47	42.7	37.6	33.6	37.5	7.5
56	45.6	40.8	36.8	41.3	10.4
70	48.3	43.2	39.5	44.6	18.6
81	50.2	45.1	41.3	47.0	30.0
95	51.3	46.4	42.7	48.6	46.0
125	54.3	49.4	45.4	51.5	64.4
142	55.3	50.5	46.4	52.1	67.8
167	56.4	51.0	47.0	52.9	69.7
191	57.2	51.8	48.1	53.9	70.9
215	57.5	52.4	48.3	54.0	71.2
14 j.	59.6	53.6	49.7	54.4	72.4
30 j.	61.2	57.4	54.1	55.0	72.5

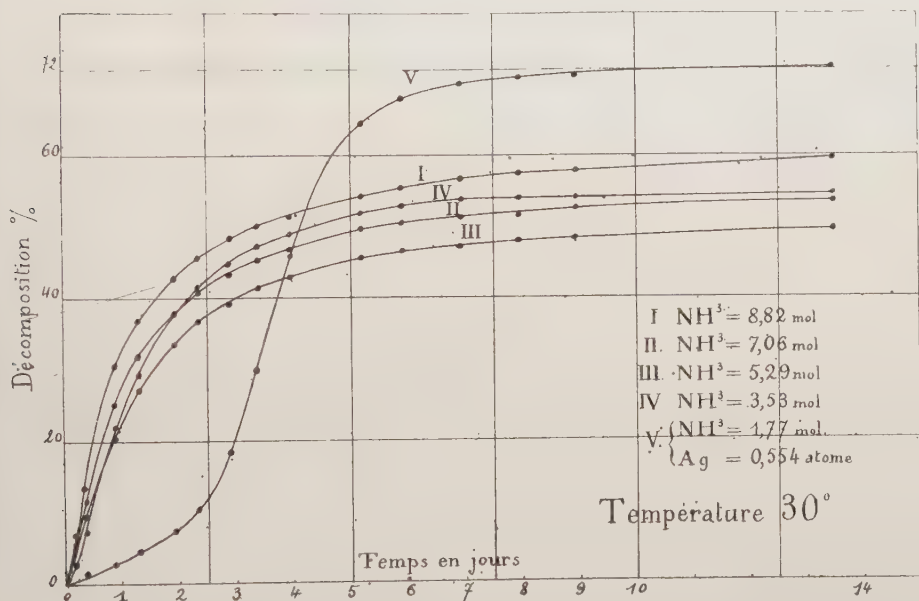
L'examen de ces courbes fait paraître un résultat d'allure paradoxale.

Alors que les trois premières courbes se comportent comme les précédentes, la quatrième et surtout la cinquième ont une forme toute différente. La réaction d'abord

très lente, s'accélère peu à peu, devient très rapide, et la décomposition semble poussée beaucoup plus loin. D'autre part, alors que dans tous les tubes examinés, le

COURBES XVIII

Solution N. } Ag = 0.5 atome Influence de l'ammoniaque
 } Ag. catalys. 1 g. 2^e série



dépôt d'argent se forme sur l'argent catalyseur, dans le tube V, le dépôt d'argent forme un miroir sur le verre, comme si c'était le verre qui avait agi comme catalyseur.

On ne peut d'ailleurs penser que c'est un résultat aberrant, puisque les expériences se faisaient en double, et que les deux tubes correspondant ont donné le même résultat.

Il est probable qu'il s'est formé, en même temps que l'azote, un peu d'amidure comme il s'en produit toujours quand il n'y a pas d'excès d'ammoniaque¹. Cet amidure s'est décomposé, en donnant un volume gazeux bien supérieur au volume gazeux que donnerait l'azote, pour le même poids d'argent. De sorte que la quantité

1. V^e partie, p. 97.

d'oxyde d'argent décomposé est bien inférieure à celle que l'on calcule par la mesure du volume gazeux.

V. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Les expériences suivantes servent à comparer la vitesse de décomposition d'une solution d'oxyde d'argent, dans l'ammoniaque, diluée par addition d'eau, en présence du même poids d'Ag catalyseur.

TABLEAU XIX

Influence de la concentration.

Solution L. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Argent 0.934 at. au litre. Volume variable par} \\ \text{addition d'eau.} \\ \text{NH}^3 \text{ 14.64 mol. au litre. Ag catal. 2 gr. Temp. 30}^\circ. \end{array} \right.$

Temps en jours.	I 10 cc C=1	II 15 cc C= $\frac{2}{3}$	III 20 cc C= $\frac{1}{2}$	IV 25 cc C= $\frac{2}{5}$	V 30 cc C= $\frac{1}{3}$	VI 35 cc C= $\frac{2}{7}$
0.3	24.3	6.9	3.7	0.9		
1	51.6	27.6	11.5	2.7		
1.3	56.3	34.9	15.9	4.5	0.8	
2	60.8	42.7	23.4	9.1	1.0	
2.3	62.1	45.0	26.8	10.5	1.2	
3	64.5	48.0	30.0	12.4	1.5	
4	67.1	51.2	32.8	14.5	2.0	
5	68.7	53.4	34.3	16.0	2.3	
6	69.4	53.9	35.9	16.6	2.7	rien
7	70.0	55.2	36.0	17.6	3.2	
8	70.4	55.9	40.6	18.0	3.4	rien
10	70.6	56.9	37.1	18.5	3.7	
16	70.8	57.3	37.6	19.0	4.2	
22	71.0	57.6	38.4	19.5	4.8	
28	71.2	57.8	38.9	20.5	5.8	rien

Les résultats sont donnés dans le tableau XIX et les courbes XIX¹.

Ce tableau montre que la réaction est d'autant plus lente que la dissolution est plus étendue, ce qui se pouvait

1. Voir ces courbes page 60.

prévoir facilement. Ces expériences donnent un renseignement de plus. Les deux tubes de la série VI n'ont éprouvé après 28 jours aucune décomposition, malgré le catalyseur. Il existe donc des solutions qui pour une certaine concentration, ne se décomposent plus. Cela conduit à la notion de *limite de décomposition*.

VI. LIMITE DE LA DÉCOMPOSITION

Quand on examine les courbes obtenues, on est frappé de ce fait, qu'après un certain temps, la solution

TABLEAU XX

Existence d'une limite de décomposition.

Température.	Référence.	Temps de l'expérience en jours.	Molécules de NH ³ restant au litre.	Atomes d'arg. restant au litre.
15°	XII — 4	15	7.27	0.330
20°	XVI — 4	42	14.42	0.203
	X — 5	139	7.21	0.320
	X — 6	139	7.21	0.328
	X — 3	139	7.21	0.339
	X — 4	139	7.21	0.342
	X — 3	42	7.00	0.343
36°	XVII — 1	40	14.00	0.171
	XVII — 2	40	12.24	0.176
	XVII — 3	40	10.48	0.192
	XV — 7	20	9.24	0.179 (?)
	XVIII — 1	30	8.74	0.194
	XI — 6	34	7.19	0.279 (?)
	Exp. suppl.	60	7.08	0.196
	XVIII — 2	30	6.98	0.213
	XVIII — 3	30	5.26	0.229
45°	Exp. suppl.	60	7.06	0.127

ne paraît plus se décomposer. La vitesse de décomposition diminuant, quand la concentration du corps diminue, le temps de décomposition totale doit toujours être infini, mais les courbes paraissent bien être asymptotes à une parallèle à l'axe des temps pour des valeurs très différentes de 100 p. 100.

Cette notion de limite se précise si, au lieu de prendre le p. 100 de décomposition, on calcule dans chaque cas, le nombre d'atomes d'argent et de molécules d'ammoniac qui restent en solution. C'est ce que j'ai fait et les résultats sont groupés dans le tableau XX.

On remarque que ce tableau ne contient pas tous les nombres que l'on a obtenus quand on a cessé les expériences. La plupart du temps, la réaction étant très lente à la fin, la limite n'est pas obtenue. Je n'ai pris que les résultats qui n'avaient pas varié pendant dix jours.

J'ai groupé les résultats de façon à mettre en évidence l'influence de la température et l'influence de l'ammoniac.

En même temps, j'ai réalisé une nouvelle expérience avec quatre tubes se contrôlant, contenant chacun 25 cc. d'une solution concentrée à 30°; après 45 jours, la limite était atteinte; trois de ces tubes ont alors été portés à 45°, le quatrième restant à 30° pour servir de témoin. Les tubes à 45° ont montré une nouvelle décomposition, qui prouve nettement l'influence de la température. Les résultats sont donnés dans le tableau XX avec la référence : « expérience supplémentaire ». Je n'ai pas été au delà de 45°, craignant une perte trop forte d'ammoniac entraîné par l'azote.

Ce tableau suggère les remarques suivantes :

1° La limite est bien indépendante du catalyseur. D'ailleurs les tubes du tableau X, laissés dix-neuf jours à 20°, ont été additionnés de 1 gr. de catalyseur. Après douze jours, ils n'ont montré aucune réaction supplémentaire.

2° La limite de décomposition dépend nettement de la température : pour 7 molécules d'ammoniac au litre, le nombre d'atomes d'argent restant en solution est 0,330 à 15° — 0,320 à 20° — 0,196 à 30° — 0,127 à 45°. On en conclut que l'ensemble des réactions qui se produisent est endothermique.

3° La limite dépend aussi de la quantité d'ammoniac ;

l'ammoniac, qui augmente la vitesse de la réaction, augmente aussi la limite de décomposition; il y a, dans le tableau, parallélisme très net entre les deux colonnes, sauf pour l'expérience XI — 6 qui paraissait pourtant bien avoir atteint sa limite; mais j'ai fait remarquer déjà plusieurs fois des arrêts inexplicables dans la décomposition.

On s'explique ainsi que le tube VI du tableau XIX n'ait montré aucune décomposition après vingt-huit jours. Il contenait 0,267 atomes d'argent et 4,18 mol. d' NH_3 . Peut-être aurait-il dû y avoir une légère décomposition, mais pour le volume employé, le poids de catalyseur est assez faible.

4^o Pour m'assurer de cette limite, j'avais fait une expérience qui ne m'a pas donné les résultats que j'espérais. J'avais enfermé, à la température du laboratoire, en tubes scellés, soit la solution C ($\text{Ag} = 0,99$, $\text{NH}_3 = 7,43$) pure, soit cette solution diluée. Les tubes ont été ouverts et analysés 49 mois après. Tous ont montré une décomposition moins forte que je ne le pensais, et la limite, d'ailleurs variable suivant la concentration, oscille entre 0,360 et 0,410. La différence doit provenir de l'azote enfermé dans le tube, et laisserait prévoir que l'azoture serait plus stable sous une certaine pression.

Mais ces expériences m'ont confirmé l'action de la température. Deux tubes contenaient la solution C diluée au 1/10. L'un d'eux laissé deux ans à la température ordinaire n'a montré aucun signe de décomposition, ce qui est normal. L'autre, porté 1 heure au bain-marie, a été complètement décomposé. Le dépôt d'argent s'est fait sur le verre et la solution filtrée n'a donné aucun louche à l'acide chlorhydrique.

Ces résultats sont à rapprocher de ce que nous avons vu dans la première partie. Whitney et Melcher, dans leurs expériences, ne dépassaient pas la teneur de 0,470 atome d'argent au litre et 1,52 molécule d'ammoniac. Dans ces conditions, comme ils opéraient sans catalyseur, et que les expériences duraient deux jours, il n'y avait pas formation d'argent fulminant, et le rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{Ag}}$ reste constant.

Mais pour des teneurs supérieures, le phénomène change, et le rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{Ag}}$ augmente.

RÉSUMÉ DE LA DEUXIÈME PARTIE.

J'ai étudié la vitesse de décomposition des solutions d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque, lorsque le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ est très nettement supérieur à 4, ce qui permet à l'amidure qui se forme de rester dissous.

1° La vitesse de décomposition croît rapidement avec la température, le coefficient de température étant voisin de 3,8.

2° La lumière n'a pas d'action sensible sur cette décomposition.

3° L'agitation n'a qu'une action momentanée, surtout les premiers jours; elle est assez faible pour qu'on n'en tienne pas compte.

4° Beaucoup de corps catalysent cette décomposition, en particulier le verre, ce qui exige que les expériences, pour être comparables, soient faites dans des tubes analogues.

5° J'ai étudié spécialement l'influence du catalyseur argent.

Le poids du catalyseur intervient, toutes choses égales d'ailleurs, sur la vitesse du début de la réaction, si ce poids de catalyseur est faible. Mais comme la réaction dépose de l'argent, la vitesse croît et après un certain temps, ne dépend plus du poids primitif d'argent.

Pour un poids suffisamment grand du catalyseur, les variations de ce poids n'influent plus sur la vitesse, même au début de la réaction.

A poids égal, la surface du catalyseur intervient et aussi la nature de la surface; pour le même poids et la même surface, une lame d'argent ne catalyse pas, un fil catalyse peu, une poudre amorphe catalyse beaucoup.

6° La potasse en dissolution augmente beaucoup la vitesse de la réaction. Il en est de même de l'ammoniaque, quoique beaucoup moins.

7° La décomposition n'est pas totale. Elle s'arrête quand il reste dans la dissolution un certain nombre d'atomes d'argent; ce nombre d'atomes restant décroît quand la température s'élève; à 100° la décomposition est totale. Cette teneur en argent décroît aussi quand la teneur en ammoniaque augmente, mais faiblement.

TROISIÈME PARTIE

Décomposition de la solution ammoniacale d'oxyde d'argent
en présence d'un excès d'ammoniac.

Essai d'étude quantitative et d'interprétation.

1^o LA VITESSE MESURÉE N'EST PAS UNE VITESSE DE DIFFUSION.

Dans la plupart des cas qui ont été étudiés, où il s'agissait de réactions hétérogènes, la réaction chimique a lieu dans une couche très mince à la surface du corps solide ; comme elle est très rapide, la vitesse que l'on mesure est la vitesse de diffusion à l'intérieur de la phase homogène en contact avec le solide¹. Nernst² admet que c'est le cas général dans tous les systèmes hétérogènes, et quelques travaux, particulièrement sur les vitesses de dissolution d'un corps soluble dans l'eau ou d'un métal dans un acide, confirment à peu près cette hypothèse. Elle a pourtant essuyé un certain nombre de critiques.

Boselli³, en particulier trouve que l'hypothèse de Nernst est trop absolue ; il admet des cas particuliers et traite le problème dans le cas de la dissolution avec diffusion et convection.

Or, dans tous les cas que j'ai vus, en faisant la bibliographie de cette question, les réactions qui se produisent au contact du solide sont des réactions extrêmement rapides. La vitesse de diffusion est alors plus lente que la vitesse d'attaque ; il est logique que ce soit la première que l'on mesure.

Il n'en est pas de même ici.

A) La décomposition de la solution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque est très lente ; dans les mesures de vitesse qui ont été faites, l'unité de temps était l'heure ou la minute ; dans ce travail je suis obligé d'employer le jour. Or, à la température de 20° ou 30°, les vitesses de diffusion sont beaucoup plus grandes que celles que je

1. NOYES et WHITNEY, *Z. f. phys. chim.*, 23, 1897, p. 689.

2. *Traité de chimie générale* (trad. Corvisy), t. II, p. 163.

3. *J. chim. phys.*, 9, 1911, p. 689.

mesure, et d'ailleurs la décomposition met en liberté de l'azote, qui prend naissance sur le catalyseur, brasse le liquide et facilite la diffusion.

B) J'ai montré que l'agitation très violente ne produisait pas beaucoup de différence dans la vitesse de la réaction. Or, Nernst fait bien remarquer que si c'est la diffusion qui règle la vitesse, des variations, même faibles, de l'agitation, doivent avoir une influence très grande sur la vitesse.

C) Enfin la vitesse de diffusion varie très peu avec la température ; dans les expériences de Brunner et de Tolloczko¹, elle varie d'environ 2 p. 100 par degré ; dans les expériences de Boselli², la vitesse d'oxydation du pyrogallate de potassium, qui est une vitesse de diffusion et de convection, varie très peu quand la température s'élève.

Or, dans la décomposition de l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque, le coefficient de température³ est environ 3,8, c'est-à-dire que pour une élévation de température de 10° la vitesse de réaction devient 3,8 fois plus grande, alors que d'habitude ce coefficient varie entre 2 et 3. Cette valeur particulièrement élevée montre, d'après la théorie de Van t'Hoff,

$$\frac{d \log K}{dt} = \frac{Q}{RT^2}$$

que la chaleur absorbée par la réaction est particulièrement grande, ce qui n'est pas étonnant, si l'on admet qu'il se forme Ag^3N fortement endothermique.

Ces preuves me paraissent suffisantes pour conclure que la vitesse que l'on mesure n'est pas une vitesse de diffusion, mais une vitesse de réaction chimique. Nous allons chercher quelle est cette réaction.

2° LA RÉACTION EST DANS CERTAINS CAS, UNE RÉACTION D'AUTOCATALYSE.

Les résultats obtenus dans la quatrième et la cinquième partie de ce travail m'ont conduit à admettre que la réaction se fait en 2 phases :

1. *Z. f. phys. chem.*, 35, 1900, p. 283.

2. *J. chim. phys.*, 1912, p. 26.

3. II^e partie, p. 24.



la réaction (1) pouvant d'ailleurs se faire en plusieurs phases, en particulier, avec formation d'amidure.

Si la formation d'azoture est plus rapide que sa décomposition, c'est la vitesse de cette décomposition que l'on mesure ; dans le cas contraire, on mesure la vitesse d'une des réactions qui forment l'azoture.

Supposons d'abord que la formation de l'azoture soit plus rapide que sa décomposition ; alors c'est la vitesse de décomposition de l'azoture que l'on mesure. Dans ce cas, comme l'argent sert de catalyseur, et que la décomposition dépose de l'argent, on doit avoir une réaction d'*autocatalyse*.

Dans ces réactions, on peut écrire, comme première approximation, que la vitesse de décomposition est proportionnelle au poids du corps restant et au poids du catalyseur. Si l'on n'introduit pas de catalyseur on a

$$\frac{dy}{dt} = K (a - y) qy$$

en appelant $-a$ — le poids du corps à décomposer, au début de la réaction ; $-y$ — le poids du corps décomposé, au temps t — et $-q$ — le rapport constant entre le poids du corps qui disparaît et le poids du catalyseur qui apparaît.

L'équation montre bien que la vitesse est nulle au début et à la fin de la réaction et qu'elle est maxima pour $y = \frac{a}{2}$. Donc la courbe a un point d'inflexion pour $y = \frac{a}{2}$.

Si l'on introduit un peu de catalyseur au début de la réaction, on a l'équation

$$\frac{dy}{dt} = K (a - y) (p + qy)$$

où $-p$ — représente le poids de catalyseur mis au début de la réaction. Ici l'équation ne donne plus une vitesse initiale nulle, le point d'inflexion est déplacé et a lieu pour

$$y = \frac{a}{2} - \frac{p}{2q}.$$

Pour une valeur assez grande du catalyseur primitif, $-y$ — peut être négatif, c'est-à-dire que le point d'inflexion n'a plus lieu.

Les réactions d'autocatalyse étudiées ne sont pas très nombreuses. En milieu homogène, on a étudié le cas de la saponification par l'eau en solution très étendue; les ions hydrogène sont catalyseurs et augmentent au fur et à mesure que l'acide se forme par la saponification. C'est aussi le cas de la décomposition de l'eau oxygénée, étudié par Lemoine¹; l'eau catalyse la réaction; dans les solutions très concentrées le point d'inflexion apparaît très net; dans les solutions plus étendues, il n'apparaît plus, ce qui revient à peu près à dire que le poids d'eau formé est négligeable devant l'eau qui est dans la solution.

Ces autocatalyses ont aussi été étudiées en milieu hétérogène; je citerai, entre gaz et solides: la décomposition de AsH_3 avec l'arsenic comme catalyseur², celle de H^2Se avec le sélénium comme catalyseur³ et surtout celle de SbH_3 , étudiée par Stock et Guttman⁴ à cause du grand nombre de résultats numériques fournis par les auteurs et de la discussion à laquelle elle a donné lieu avec Bodenstein⁵.

Comme exemple d'autocatalyse entre solides, on peut citer la décomposition de Ag_2O sec, en présence de poudre d'argent⁶ et celle du permanganate d'argent avec le manganate d'argent comme catalyseur⁷.

Je n'ai pas trouvé d'exemples d'autocatalyses entre un liquide et un solide.

Les premières expériences que j'avais faites me donnant des courbes à point d'inflexion, m'avaient fait supposer que j'avais toujours des réactions d'autocatalyse. C'est-à-dire que je pensais qu'il se formait de l'azoture, et que cet azoture se décomposait ensuite. Voici, pour m'en assurer, comment j'ai conduit le calcul:

1° L'équation

$$\frac{dy}{dt} = K (a - y) (p + q y)$$

1. *J. chim. phys.*, 12, 1914.

2. COHEN, *Z. f. phys. chem.*, 20, 1896, p. 303 et 25, 1898, p. 483.

3. BODENSTEIN, *Z. f. phys. chem.*, 29, 1899, p. 428.

4. *B. D. chem. Gesell.*, 37, 1904, p. 901.

5. *B. D. chem. Gesell.*, 37, 1904, p. 1361 et p. 1957.

6. G. N. LEWIS, *Z. f. phys. chem.*, 52, 1905, p. 310.

7. SIEVERTS et THABERATH, *Z. f. phys. chem.*, 100, 1922, p. 473.

s'intègre suivant les méthodes classiques ; mais le calcul de K pour les différentes valeurs de $-y-$ trouvées est très pénible. Or, le coefficient $-q-$ représente $\frac{\text{Ag}^3\text{N}}{3\text{ Ag}}$ c'est-à-dire, 0.961. Je peux le remplacer par 1, puisque, sauf pour le début de la réaction, $-p-$ est petit devant $-y-$. J'ai alors

$$\frac{dy}{dt} = K (a - y) (p + y)$$

2° Les tableaux, qui serviront au calcul sont transformés en nombre d'atomes d'argent existant en solution, façon plus commode d'opérer, puisque, au moment de leur établissement, on ne sait pas encore dans quelle combinaison entre cet argent. Pour ne pas apporter de calculs inutiles, je peux, dans l'équation, remplacer $-a-$ et $-y-$ de la première parenthèse par le nombre d'atomes d'argent, ce qui revient à multiplier K par $\frac{338}{3}$; je peux aussi remplacer $-p-$ et $-y-$ de la seconde parenthèse par le nombre d'atomes d'argent, ce qui revient à multiplier K par 108. Donc l'équation

$$\frac{dy}{dt} = K (a - y) (p + y)$$

représentera dorénavant les nombres d'atomes d'argent. La valeur du coefficient K sera seule changée.

3° Dans cette équation, $-a-$ représente le nombre d'atomes d'argent qui, au début de la réaction, *peut intervenir*. Si l'on admet que tout l'oxyde d'argent s'est transformé en azoture, $-a-$ est le nombre total d'atomes introduit dans la dissolution ; dans ce cas, les calculs ne conduisent à aucune valeur fixe de K, surtout à la fin de la réaction, et l'équation ne conduit à aucune limite.

Si, au contraire, on admet qu'une partie seulement de l'oxyde d'argent s'est transformé en azoture, $-a-$ représente le nombre d'atomes d'argent à l'état d'azoture. C'est la différence entre le nombre total d'atomes d'argent et la limite de la réaction exprimée aussi en atomes. C'est ce nombre que j'ai pris pour la valeur de $-a-$.

4° La valeur à donner à $-p-$ m'a longtemps préoccupé. Malgré l'autorité des savants qui ont étudié ces réactions de catalyse hétérogène, et qui ont trouvé que $-p-$

représente le poids de catalyseur ajouté au début de la réaction (ou ici, le nombre d'atomes de ce catalyseur), il me paraissait extraordinaire que la vitesse soit sous la dépendance directe de ce poids ou même d'une puissance de ce poids, comme la surface.

C'est ce qu'ont montré les expériences qui ont été décrites dans le chapitre précédent; — p — dépend bien du poids de catalyseur, mais de façon compliquée; il dépend du rayon de courbure de la surface, de la nature de cette surface, de la surface de contact, c'est-à-dire de la forme du récipient (tableau XV).

Alors, dans l'impossibilité où j'étais de trouver une interprétation, qui soit d'accord avec les expériences, j'ai préféré tirer la valeur de — p — de deux expériences prises au hasard.

En intégrant et en écrivant que pour $t = 0$, $y = 0$, on trouve, en remplaçant les logarithmes népériens par les logarithmes vulgaires :

$$K = \frac{1}{t(p+a)} \left[\log. \left(1 + \frac{y}{p} \right) - \log. \left(1 - \frac{y}{a} \right) \right]$$

Je prends deux valeurs arbitraires, — t_1 — et — t_2 —, et je cherche, dans le tableau, les valeurs de y correspondantes, y_1 et y_2 . En écrivant que K est le même, j'obtiens :

$$\frac{t_2}{t_1} \log. \left(1 + \frac{y_1}{p} \right) - \log. \left(1 + \frac{y_2}{p} \right) = \frac{t_2}{t_1} \log. \left(1 - \frac{y_1}{a} \right) - \log. \left(1 - \frac{y_2}{a} \right)$$

Le deuxième membre est connu ; on obtient la valeur de — p — par approximations successives. Ce calcul n'a évidemment de sens que si l'on trouve pour — p — la même valeur, en prenant pour — t — d'autres couples de valeurs. C'est ce que l'on vérifie. Si les valeurs de — p — sont bien les mêmes, on en prend la moyenne, et l'on calcule ainsi la valeur de K pour chaque valeur de — t — donnée dans le tableau.

Il est inutile de dire que le nombre — p — ainsi trouvé ne correspond pas au nombre d'atomes de catalyseur introduit ; il est toujours plus petit.

L'avantage de cette méthode, c'est qu'on peut conserver la même équation dans le cas où il n'y a pas de catalyseur. Alors l'équation

$$\frac{dy}{dt} = K (a - y) (p + y)$$

a un sens, même au début de la réaction, quand $y=0$; Kp représente la vitesse initiale, qui ne peut être nulle.

Voici les résultats de ces calculs :

1^o *Cas où il n'y a pas de catalyseur.* — Je n'ai que deux expériences, l'une à 20° (tableau X, n° 1), l'autre à 30°

TABLEAU XXI
Valeur de K (Pas de catalyseur).

Température 20° a = 0.660 p = 0.006		Température 30° a = 0.700 p = 0.006	
Temps en jour	K	Temps en jour	K
4	0.100	2	0.28
6	0.096	3	0.21
8	0.092	4	0.19
10	0.091	5	0.18
12	0.092	6	0.18
14	0.092	7	0.18
16	0.092	8	0.17
18	0.093	9	0.18
20	0.093	10	0.19
22	0.093	11	0.20
24	0.092	12	0.20
26	0.092	13	0.20
28	0.092	14	0.20
30	0.092	15	0.19
32	0.091	16	0.19
34	0.091	17	0.18
36	0.090	18	0.18
38	0.088	19	0.17
40	0.085	20	0.16
42	0.083	21	0.16
44	0.080	22	0.16
48	0.075	25	0.14
52	0.070	30	0.12
56	0.064	34	0.11
60	0.057		

(tableau XI, n° 1). Dans le tableau X, il y a une période d'inertie de 25 jours ; il faut, naturellement, compter le temps à partir du moment où la décomposition commence.

Les valeurs de $-p -$ obtenues par des couples différents de valeurs de $-t -$ sont bien les mêmes, et les deux moyennes, à 20° et à 30°, sont les mêmes, 0.006. On peut alors calculer K et on obtient le tableau XXI.

On voit que K reste remarquablement constant, sauf pour le premier jour, où l'erreur relative sur la mesure de la décomposition est énorme, et sauf à la fin.

On voit aussi que K varie avec la température, il double à peu près pour une élévation de température de 10°, ce qui est conforme à la loi de Van t'Hoff.

On peut en conclure, *que lorsqu'il n'y a pas de catalyseur, la réaction la plus lente est la décomposition de l'azoture ; c'est une autocatalyse*, et, je crois, le premier exemple donné d'autocatalyse entre solide et liquide. Puis, à la fin, comme la réaction qui donne l'azoture devient de plus en plus lente, c'est elle qui intervient, et la vitesse est plus faible que ne serait la vitesse de décomposition de l'azoture.

2° *Cas où il y a très peu de catalyseur.* — Je prends les deux expériences, l'une à 20° (tableau X, n° 2), l'autre à 30° (tableau XI, n° 2), où il y a 0.1 gr. d'argent par 10 cc. de solution.

Les valeurs de $-p -$ sont encore assez concordantes à 20°, mais beaucoup moins à 30°. De plus, les moyennes, ne sont plus les mêmes, 0.009, à 20° et 0.029, à 30°, ce qui ne peut s'expliquer. En calculant K quand même, on obtient le tableau XXII.

On voit que K est encore assez constant, mais diminue plus rapidement à 30°.

On peut dire que c'est encore une autocatalyse, mais déjà des perturbations interviennent, car, le catalyseur augmentant la vitesse de décomposition de l'azoture, cette décomposition commence avant que tout l'azoture ne soit formé ; la formule employée n'en tient pas compte et par suite ne représente plus aussi bien le phénomène.

Le coefficient de température augmente aussi légèrement.

3° *Cas où le catalyseur augmente.* — Alors, il n'y a plus moyen de représenter les courbes par ces équations. Il faudrait que $-a -$ puisse représenter le nombre d'a-

TABLEAU XXII
Valeurs de K (0.1 gr. de catalyseur.)

Température 20° a = 0.660 p = 0.009		Température 30° a = 0.700 p = 0.029	
Temps en jour	K	Temps en jour	K
5	0.102	1	0.23
6	0.096	2	0.21
7	0.094	3	0.20
8	0.092	4	0.21
10	0.092	5	0.23
12	0.094	6	0.24
14	0.095	7	0.24
16	0.095	8	0.24
18	0.092	9	0.24
21	0.096	10	0.23
26	0.097	11	0.22
28	0.095	12	0.20
30	0.092	13	0.19
32	0.092		
54	0.074		

tomes d'argent à l'état d'azoture au temps $-t-$, en tenant compte de la vitesse de formation de cet azoture et de sa vitesse de décomposition.

Mais si la quantité de catalyseur est assez grande, des variations dans le poids de ce catalyseur ne changent plus la vitesse de la réaction¹. Alors ce n'est plus la décomposition qui règle la vitesse, mais la formation de l'azoture. En se plaçant dans ce cas, on aura de nouveaux renseignements sur le mécanisme du phénomène. C'est ce que nous allons chercher.

III. — LA RÉACTION QUI DONNE NAISSANCE A L'AZOTURE EST UNE RÉACTION TRIMOLÉCULAIRE

On sait quelle est la méthode à employer pour trouver l'ordre d'une réaction; on cherche, pour des concentrations différentes, le temps nécessaire à la décomposi-

1. Voir II^e partie, page 35 et tableau XII.

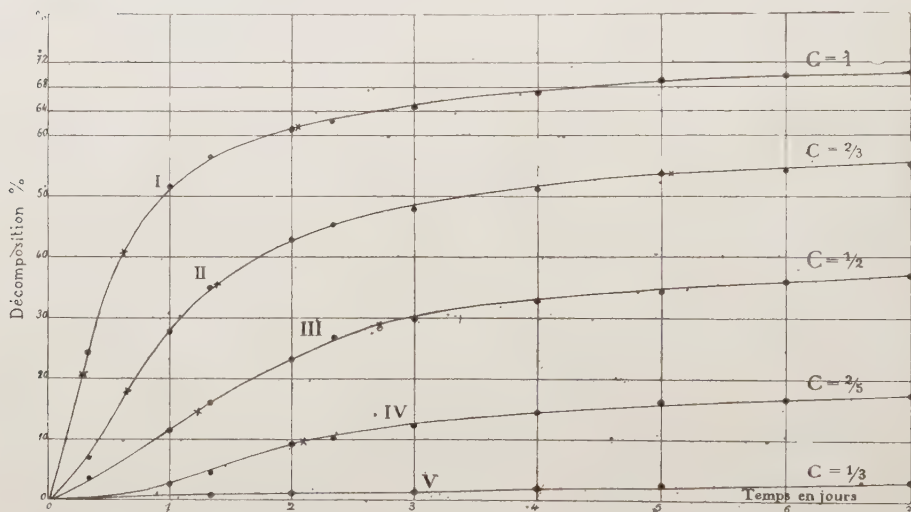
tion d'une fraction connue du corps. Si l'on trouve le produit cnt constant, c'est que la réaction est d'ordre $n + 1$.

Les expériences relatées au tableau XIX ont été faites pour résoudre cette question. Dans ces expériences, le poids d'argent catalyseur était suffisant pour que la

COURBES XIX

Solution L. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag } 0.934 \text{ atome} \\ \text{NH}^3 \text{ 14.64 moléc.} \end{array} \right.$

*Influence
de la concentration*



décomposition de l'azoture soit plus rapide que sa formation.

Pour appliquer ici cette méthode, il faut prendre le temps de décomposition, non pas d'une fraction déterminée de tout l'oxyde d'argent introduit, mais de la fraction de l'oxyde d'argent capable de se détruire, c'est-à-dire qu'il faut faire intervenir la limite de décomposition.

Que faut-il prendre pour limite?

J'avais d'abord admis que, pour ces concentrations variables, la limite est la même et que les différences, obtenues après vingt-huit jours, viennent de ce que les réactions, pour les fortes concentrations, sont achevées, tandis que pour les faibles concentrations, elles sont inachevées. Mais si l'on fait cette hypothèse, on ne trouve

pour le produit est aucun nombre bien constant. Au contraire, si l'on prend pour limite le nombre d'atomes d'argent donné dans le tableau XX, à la température de 30°, en tenant compte des quantités d'ammoniaque qui restent, on obtient le tableau XXIII.

TABLEAU XXIII

Ordre de la réaction.

Pour les 3/4 de la décomposition.

N°	Concentr c.	Limite l.	$\frac{3}{4}l$	Temps t. en jours.	c. t	c ² . t	c ³ . t
I	1	81.7	61.2	2.12	2.12	2.12	2.12
II	2 3	71.3	53.5	5.06	3.37	2.25	1.49
III	1 2	58.3	43.7				
IV	2 5	38.7	29.0				

Pour la 1/2 décomposition.

N°	Concentr c.	Limite l.	$\frac{1}{2}l$	Temps t.	c. t	c ² . t	c ³ . t
I	1	81.7	40.8	0.62	0.62	0.62	0.62
II	2 3	71.3	35.6	1.38	0.92	0.61	0.41
III	1 2	58.3	29.1	2.71	1.35	0.67	0.34
IV	2 5	38.7	19.3				

Pour le 1/4 décomposition.

N°	Concentr c.	Limite l.	$\frac{1}{4}l$	Temps t.	c. t	c ² . t	c ³ . t
I	1	81.7	20.4	0.28	0.28	0.28	0.28
II	2 3	71.3	17.8	0.66	0.44	0.29	0.19
III	1 2	58.3	14.6	1.24	0.62	0.31	0.16
IV	2 5	38.7	9.7	2.10	0.84	0.33	0.13

Pour établir ce tableau, j'ai cherché pour chaque concentration, la fraction de décomposition correspondant à la limite donnée dans le tableau XX. J'en déduis les nombres correspondant aux 3/4 de décomposition, à la 1/2 décomposition, au 1/4 de décomposition. J'ai alors construit à grande échelle les courbes du tableau XIX et j'ai cherché, par interpolation, les temps correspondants. Je calcule alors les produits ct , c^2t et c^3t .

L'examen de ce tableau montre que le produit c^2t est constant, avec un peu d'incertitude pour les solutions étendues où le catalyseur n'est peut-être pas suffisant. *La réaction qui donne l'azoture est donc trimoléculaire.*

On peut faire alors plusieurs hypothèses différentes :

1° On peut supposer que l'hydrate d'argent-ammonium en solution donne directement l'azoture :



Mais les expériences relatées au chapitre V montrent que, s'il n'y a pas excès d'ammoniaque, il se forme de l'amidure. Il me semble alors préférable de supposer qu'il se forme toujours ce corps.

2° Si l'on admet qu'il se forme de l'amidure suivant la réaction



cet amidure, qui reste dissous dans l'excès d'ammoniaque, réagit sur lui-même suivant la réaction :



qui est trimoléculaire ;

3° Enfin, on peut admettre que c'est la formation d'amidure qui règle la vitesse de la réaction. Mais, pour que cette formation donne naissance à une réaction trimoléculaire, il faut l'écrire



La réaction (4) a l'avantage de faire comprendre l'influence de l'ammoniaque qui augmente la vitesse de réaction ; mais la considération de la limite de réaction me fait préférer l'équation (3).

IV. — ESSAI D'EXPLICATION DE LA LIMITE DE RÉACTION

Nous avons vu que la décomposition s'arrête après un certain temps et qu'il reste de l'argent en solution. Le nombre d'atomes d'argent restant en solution dépend de la température et de la concentration en ammoniacque, mais non de la teneur primitive de la dissolution en oxyde d'argent, ni du poids du catalyseur.

Parmi les hypothèses permettant d'expliquer ce phénomène, j'ai retenu celle-ci :

L'oxyde d'argent et l'ammoniacque forment en dissolution de l'hydrate d'argent-ammonium $\text{Ag}, 2 \text{NH}_3, \text{OH}$, très soluble. Cet hydrate, comme l'ont montré tous les auteurs qui l'ont étudié par des procédés physico-chimiques, est fortement ionisé.

L'hypothèse que je fais est que les ions $\text{Ag}, 2 \text{NH}_3$ et OH sont stables en dissolution et que, seules, les molécules réagissent entre elles pour donner de l'amidure. Cet amidure, soluble dans l'ammoniacque, réagit lentement sur lui-même suivant la réaction (3), et l'azoture formé se décompose ensuite. S'il n'y a pas de catalyseur, la réaction (3) est plus rapide que la décomposition de l'azoture; s'il y a excès de catalyseur, l'azoture se décompose plus rapidement qu'il ne se forme.

Si la dissolution est suffisamment étendue pour que l'hydrate d'argent-ammonium soit complètement ionisé, il n'y a pas formation d'amidure, donc pas de décomposition. Si la dissolution est concentrée, l'ionisation n'est pas complète, les molécules réagissent, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que des ions dans la dissolution. L'arrêt de la décomposition donne donc une mesure grossière de la constante d'ionisation dans les solutions étendues.

L'influence de l'ammoniacque en excès s'explique facilement. L'ammoniacque en solution donne des ions OH qui, conformément à la loi d'Arrhénius, diminuent l'ionisation de l'hydrate d'argent-ammonium, augmentent le nombre de molécules et par suite la décomposition.

S'il en est ainsi, tous les ions OH donneront le même résultat. C'est le cas de la potasse qui, bien plus fortement ionisée que l'ammoniacque, doit avoir une action bien plus importante; et en effet, le tableau XVI montre que l'introduction d'une molécule de potasse joue à peu près le

même rôle que l'introduction de 10 molécules d'ammoniaque.

La difficulté de cette explication est l'action de la température. D'habitude, la constante d'ionisation augmente quand la température s'élève. Ce serait l'inverse dans le cas que j'étudie ici.

J'ai essayé d'autres hypothèses qui se sont heurtées à de plus grandes difficultés que celle que je viens de signaler¹.

RÉSUMÉ DE LA TROISIÈME PARTIE

1° La vitesse de réaction, mesurée par le volume d'azote dégagé à chaque instant, ne correspond pas à une vitesse de diffusion, telle que celles qui ont été mesurées dans le cas des réactions hétérogènes. Elle est beaucoup plus lente, elle n'est pas influencée par l'agitation, et elle varie avec la température beaucoup plus que ne le font les vitesses de diffusion.

2° La décomposition se fait en deux phases : formation d'azoture et décomposition de cet azoture. La plupart du temps les vitesses de ces deux réactions sont du même ordre de grandeur ; il est alors difficile de présenter par une équation algébrique le phénomène.

Dans le cas où il y a très peu de catalyseur, la décomposition de l'azoture est plus lente que sa formation. Comme la décomposition met en liberté de l'argent, la réaction est une autocatalyse représentée par l'équation

$$\frac{dy}{dt} = K (a - y) (p + y)$$

— a — représente le nombre d'atomes d'argent qui peuvent entrer en réaction, — y — le nombre d'atomes décomposés au temps — t —, — p — un nombre expérimental qui dépend du poids du catalyseur, de sa surface, de la nature de cette surface, et qui ne s'annule pas s'il n'y a pas de catalyseur.

Le facteur K augmente un peu quand la température s'élève.

3° Dans le cas où il y a beaucoup de catalyseur, la

1. En particulier, la solubilité de l'azoture dans l'ammoniaque. Voir IV^e partie, page 82.

formation de l'azoture est plus lente que sa décomposition, et c'est cette formation que l'on mesure. C'est alors une réaction trimoléculaire. Il se forme de l'amidure d'argent dissous dans l'excès d'ammoniaque, et c'est cet amidure qui donne l'azoture :



4° Pour expliquer la limite de la réaction de décomposition, je fais l'hypothèse que ce sont uniquement les molécules d'hydrate d'argent-ammonium qui réagissent pour donner l'amidure, et non les ions. On s'explique ainsi l'influence de l'excès d'ammoniac ou de la potasse qui diminue l'ionisation, augmente le poids d'amidure et, par suite de l'action de masse, augmente la vitesse de la réaction.

QUATRIÈME PARTIE

Étude de quelques sels d'argent-ammonium.

En même temps que je poursuivais les études précédentes, je cherchais à avoir d'autres renseignements sur l'argent fulminant, en étudiant quelques sels de l'hydrate d'argent-ammonium.

Beaucoup de ces sels ont déjà été étudiés, particulièrement les chlorures et les nitrates. Les principaux travaux d'ensemble sur ce sujet sont ceux de Reychler¹ qui est revenu souvent sur la question, de Joannis et Crozier² et de Bruni et Lévi³. Mais ces différents savants ont étudié ces corps avec des préoccupations très différentes des miennes. Quand, dans certaines circonstances, il se produisait une détonation, c'est-à-dire formation d'argent fulminant, ils le signalaient simplement, en cherchant à ne pas se replacer dans les mêmes conditions. Ce sont, au contraire, ces circonstances de formation d'argent fulminant que j'ai cherché systématiquement à provoquer.

Proust, le premier, a signalé qu'une solution de chlorure d'argent dans l'ammoniaque dépose, sous l'action de la chaleur, de l'argent fulminant. Je n'ai pas trouvé de détails sur cette expérience, que je n'ai jamais pu d'ailleurs réussir.

Terreil⁴ a obtenu les corps $\text{AgCl}, 2 \text{NH}_3$ et $\text{AgI}, 2 \text{NH}_3$ par dissolution du précipité amorphe dans l'ammoniaque et chauffage en vase clos au bain-marie. En desséchant ensuite sur de la chaux-vive, il a constaté que le produit $\text{AgCl}, 2 \text{NH}_3$ était stable et $\text{AgI}, 2 \text{NH}_3$ instable à la température ordinaire. Mais en voulant faire la même expérience avec le bromure, il a eu une violente explosion.

Enfin, Bruni et Lévi (*loc. cit.*) en dissolvant $\text{AgF}, 2 \text{H}_2\text{O}$ dans l'alcool ammoniacal, et en précipitant par l'éther,

1. *Dérivés ammoniacaux des sels d'argent*. Thèse d'agrégation. Université de Bruxelles. Bruxelles, Lebègue et Cie, 1884.

2. *Quelques combinaisons de l' AzH_3 avec divers sels d'argent*. C. R., 118, 1894, p. 1149.

3. *Ammoniacates des sels d'argent*, Gazz. chim. ital., 46, 7, 1916, p. 17 et 47, 6, 1917, p. 258.

4. *Sé chim.*, 41, 1884, p. 597.

ont obtenu une violente explosion en voulant sécher à chaud le précipité.

Il m'a semblé que ces expériences pouvaient être reprises. En effet, si l'on part d'un corps bien connu, maniable et pouvant être pesé, et si l'on peut le transformer quantitativement en argent fulminant que l'on décompose ensuite en recueillant les gaz, on peut, par l'analyse des autres produits, connaître la composition de cet argent fulminant et les circonstances de sa formation.

C'est cette idée qui m'a dirigé dans cette partie de mon travail.

I. CARBONATE D'ARGENT-AMMONIUM¹. $\text{CO}_3\text{Ag}^2, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$. — Ma première idée a été d'obtenir un sel bien défini qui puisse s'hydrolyser complètement. Il était naturel de s'adresser à un sel d'acide faible, comme l'acide carbonique.

Ce corps n'a été signalé que par Kern² qui l'obtint en poudre, de formule $\text{CO}_3\text{Ag}^2, 4\text{NH}_3$, en précipitant par l'alcool absolu la solution ammoniacale de carbonate d'argent. Bruni et Lévi³ n'ont pas pu l'obtenir par l'action de l'ammoniac sec sur le carbonate d'argent.

Préparation. — Nous avons pu en préparer de grandes quantités, en dissolvant dans une solution concentrée d'ammoniaque du carbonate d'argent, obtenu par précipitation de la solution d'azotate d'argent par le bicarbonate de sodium. La dissolution, abandonnée à l'obscurité sous une cloche contenant de la chaux vive et du sel ammoniac, donne de beaux cristaux de 3 à 4 m/m de côté.

Nous avons d'ailleurs remarqué que la dissolution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque absorbait avec énergie l'anhydride carbonique de l'air, ce qui complique souvent le maniement de ces dissolutions.

Nous avons même pu, pour l'étude que M. Gaudefroy a faite des propriétés optiques de ce corps⁴, préparer de très gros cristaux, en profitant de sa grande solubilité dans l'eau et de la diminution de solubilité dans l'eau chargée d'ammoniaque. Dans une solution saturée de carbonate

1. DERVIN et OLMER, C. R., 172, 1921, p. 1662.

2. KERN. Chem. N. 31, 1875, p. 231.

3. Gazz. chim. ital., 46, 1916.

4. B. Sté franç. de minéral., t. 46 janv. 1923.

d'argent ammoniacal, on fait arriver très lentement, à la partie supérieure, un courant de gaz ammoniac. Le gaz se dissout, se diffuse très lentement, de haut en bas, et les cristaux qui se forment à la partie inférieure, peuvent atteindre après plusieurs jours un centimètre de long.

Propriétés. — Cristaux incolores, transparents, de forme hexagonale très régulière, les deux bases sont très développées, le prisme est très court, avec, en biseaux, les faces de la pyramide. Ce sont des cristaux optiquement positifs, à deux axes optiques rapprochés, présentant une forte dispersion avec $r < v$. Ces cristaux ont mêmes formes cristallines, mêmes angles, mêmes macles que l'aragonite, la cérosite et le carbonate de Strontium.

Ce corps est très soluble dans l'eau ; à 15° , il se dissout dans un peu moins de son volume d'eau, avec abaissement notable de température.

Cette dissolution précipite par l'alcool, en donnant des cristaux tout à fait semblables optiquement à ceux que l'on obtient par évaporation.

L'analyse a été faite en dosant l'argent, soit à l'état de chlorure, soit à l'état métallique, l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate ; la présence d'eau a été constatée, on l'a dosée par différence entre la perte dans le vide sulfurique et le poids d'ammoniaque ; l'anhydride carbonique a été obtenu par calcination du carbonate. Ces analyses conduisent à la formule $\text{CO}^3\text{Ag}^2, 4\text{NH}^3, \text{H}^2\text{O}$.

	Trouvé		Calculé pour $\text{CO}^3\text{Ag}^2,$ $4\text{NH}^3, \text{H}^2\text{O}$
Argent	59.45	59.82	59.67
Ammoniac	18.61	18.68	18.78
$\text{CO}^3 + \text{O}$		16.35	16.58
Eau		5.12	4.97
Total		99.97	100.00

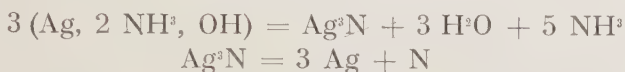
Action de l'eau. — La dissolution, concentrée ou étendue, abandonnée à l'air, donne de petits cristaux jaunes de carbonate d'argent.

En présence de chaux vive, même apparition de carbonate d'argent. A chaud, même formation de carbonate d'argent, mais, en plus la liqueur noircit ; il se forme de l'argent colloïdal, qui finit par se déposer ; cette apparition

de l'argent s'explique par une hydrolyse, conformément à mes prévisions :



mais cette hydrolyse est très lente, et la décomposition se fait aussi vite,



Le poids d'argent n'est pas mesurable. Je n'ai donc rien obtenu par cette méthode puisqu'il se forme très peu d'azoture et qu'il se décompose au fur et à mesure de sa formation.

II. BORATE D'ARGENT-AMMONIUM. — Ce corps n'a encore été signalé par aucun auteur.

J'ai fait pour l'obtenir, de nombreux essais presque toujours terminés par des explosions.

Je le préparais en prenant une solution connue d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque et en y dissolvant le poids de B^2O^3 , calculé pour faire le métaborate d'argent. Cette dissolution est presque instantanée. La solution est mise à évaporer, soit à l'air, soit au dessiccateur à acide sulfurique, soit au dessiccateur à acide sulfurique dans le vide.

Toutes les fois que j'ai pris le dessiccateur à chaux ou que j'ai évaporé à l'air libre, le produit a détoné avant d'être complètement sec. Au contraire, dans le vide sulfurique, j'ai pu obtenir une poudre cristalline, non hygroscopique, noircissant légèrement à la lumière, mais malheureusement contenant de petits grains brillants d'argent, visibles au microscope, montrant un commencement de décomposition. Chauffée, cette poudre se boursouffle en fondant, sans détoner, et laisse une masse blanche que les analyses, très concordantes, montrent être du borate d'argent BO^2Ag .

	<i>Calculé pour</i>	
	<i>Trouvé</i>	$\text{BO}^2\text{Ag}, 2\text{NH}^3, \text{H}^2\text{O}$
Perte de poids	23.71	24.16 — 25.6

Il est probable que dans le vide sulfurique, l'ammoniac en excès disparaît très rapidement avec l'eau.

Il reste le borate d'argent-ammonium très peu hydrolysé, à cause de la disparition rapide de l'eau.

Un séjour trop prolongé dans le vide sec fait perdre à ce corps sa molécule d'eau, bien avant les deux molécules d'ammoniac.

Au contraire, dans la cloche à chaux vive, l'ammoniac ne peut se dégager. A partir d'une certaine concentration, il se forme un des nombreux borates d'ammonium déjà signalés, qui sont peu solubles dans l'eau, et de l'hydrate d'argent-ammonium qui, la solution étant très concentrée, donne rapidement de l'argent fulminant¹ qui détone.

Cette instabilité très grande, jointe à la difficulté de l'étude des borates d'ammonium, m'a fait abandonner cette étude.

III. ORTHOPHOSPHATE D'ARGENT-AMMONIUM. — Widmann² a obtenu le corps PO^4Ag^3 , 4NH^3 par évaporation dans un dessiccateur à chaux vive et à chlorure d'ammonium, d'une dissolution de phosphate triargentique dans l'ammoniaque. J'ai repris la question, parce que Terreil³ avait signalé que cette dissolution, chauffée en vase scellé à 100° , avait fait explosion. J'ai bien obtenu les longues aiguilles blanches, transparentes, prismatiques, décrites par Widmann; je n'ai pas trouvé pour ce corps exactement la même composition que ce savant; les analyses que j'ai faites répondent à la formule PO^4Ag^3 , $4,2 \text{NH}^3$, $1,2 \text{H}^2\text{O}$.

Sec ou en solution, ce corps, par la chaleur dégage de l'ammoniac et redonne le phosphate jaune.

Dans le vide sulfurique il perd de l'ammoniac et donne aussi le phosphate, sans noircissement, et sans formation d'argent fulminant.

Par évaporation très lente de la dissolution ammoniacale, dans l'obscurité, on obtient de beaux cristaux jaunes allongés, de phosphate triargentique.

IV. EMPLOI D'UN HALOGÉNURE D'ARGENT. — Ces méthodes d'hydrolyse ne m'ayant rien donné de net, il était indiqué de s'adresser à un halogénure d'argent-ammonium.

En effet, l'argent fulminant se forme facilement par oxydation de l'hydrogène de l'hydrate d'argent ammonium,

1. Voir chap. V, p. 97.

2. *B. D. chem. Gesell.*, 17, 1884, p. 2284.

3. *B. Sté chim.*, 2^e série, 41, 597, 1884.

il était donc à prévoir qu'un halogène donnerait l'hydracide dans les mêmes conditions et permettrait la formation d'azoture d'argent.

Le plus naturel était de s'adresser au fluorure à cause de la chaleur de formation de HF (37,6 cal.) supérieure, par atome d'hydrogène, à la chaleur de formation de l'eau ; j'ai eu la chance, en effet, d'obtenir un fluorure, suffisamment stable pour qu'on puisse le peser, et qui, par la chaleur, détone toujours, à l'état sec, en passant par l'intermédiaire de l'azoture, permettant ainsi le dosage de l'argent et le dosage d'azote. En présence de ces résultats, j'ai préparé, en collaboration avec M. Dervin¹, plusieurs centaines de grammes de ce corps, ce qui nous a permis de l'étudier avec soin.

FLUORURE D'ARGENT AMMONIUM

La première indication d'un composé du fluorure d'argent avec l'ammoniac est celle de Gore² qui a constaté que le fluorure d'argent absorbait 844 fois son volume d'ammoniac gazeux, ce qui, avec la densité 5.852 de AgF, correspond à la formule AgF, 0,92 NH₃. Bruni et Lévi³, en dissolvant AgF, 2H₂O dans l'alcool absolu ammoniacal ont obtenu, par précipitation à l'éther, une substance blanche, cristalline, très soluble dans l'eau, déliquescente; leurs analyses correspondent à peu près à AgF, 2 NH₃, 2,5 H₂O.

Préparation. — Nous sommes partis du fluorure d'argent anhydre préparé par la méthode de Moissan⁴ et dissous par petites portions dans une solution concentrée d'ammoniaque, soigneusement refroidie, car le dégagement de chaleur est très grand. La dissolution est évaporée dans le vide, puis, avant que les cristaux apparaissent, dans une cloche à acide sulfurique à la pression ordinaire. Si l'on emploie un dessiccateur à chaux vive, il faut avoir soin de mettre la chaux au-dessus du fluorure; dans ces solutions très concentrées, les cristaux grimpent, le liquide mouille les cristaux, déborde sur la chaux, et produit de l'argent fulminant; nous avons eu ainsi une grave explosion.

1. DERVIN et OLMER. *C. R.*, 175, 1922, p. 1058.

2. *Chem. N.*, 21, 1870, p. 28.

3. *Gazz. Chim. ital.*, 46, 1916.

4. *Bull. Sté chim.*, 5, 1891, p. 456.

Propriétés. — On obtient ainsi de beaux cristaux blancs, transparents, de 2 à 3 cm. de long. Ce sont des prismes orthorhombiques; allongés suivant ph^1 , avec l'angle des deux faces 110 et $1\bar{1}0$ voisin de 118° ; ce qui

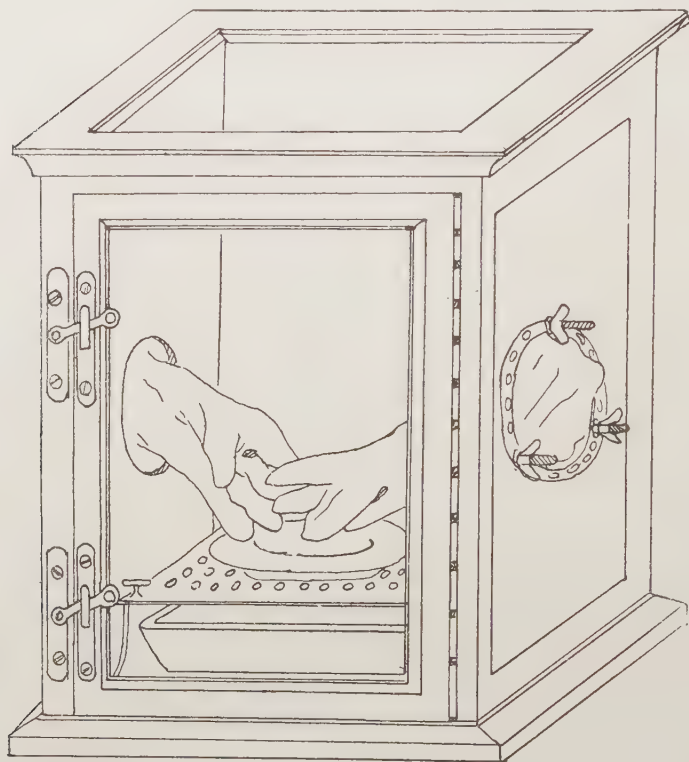


Fig. 3.

leur donne l'aspect de prismes hexagonaux. Ils sont négatifs, le plan des axes est dans g^1 , avec la bissectrice de l'angle aigu des axes normale à h^1 . La dispersion est notable ($r < v$).

La lumière les attaque lentement; mais nous avons pu les conserver plusieurs mois inaltérés dans un tube enveloppé de papier noir. La solution n'attaque pas le verre, même après six mois.

Ils sont excessivement hygroscopiques et déliquescents, ce qui est très gênant pour leur manipulation. J'ai

ourné la difficulté en faisant construire une boîte de bois, vitrée sur deux faces opposées et sur la face supérieure. La fermeture est hermétique, grâce à des rainures à caoutchouc. Sur deux faces verticales opposées, deux ouvertures laissent passer des gants de caoutchouc, tenus par un collier à gorge. Une cuvette à ponce sulfurique assure une atmosphère sèche. On introduit dans l'appareil le dessiccateur, les mortiers, les tubes à pesée, et les manipulations peuvent se faire ainsi sans déliquescence.

Ce corps est très soluble dans l'eau ; à 15° — 16°, 100 gr. d'eau dissolvent 830 gr. de fluorure ; la solution saturée reste très facilement sursaturée. La solubilité augmente, si on dissout de l'ammoniaque dans l'eau, ce qui est une différence avec le carbonate d'argent-ammonium. Les cristaux sont solubles dans l'alcool absolu, et cette solubilité augmente rapidement avec la teneur en eau de l'alcool, aussi la dissolution dans l'eau ne précipite-t-elle ni par l'alcool, ni par l'alcool-éther.

Ces cristaux restent inaltérés quelques heures dans un courant d'ammoniac sec. On peut les garder quelques jours dans le dessiccateur à acide sulfurique à la pression atmosphérique sans qu'ils perdent de poids de façon appréciable. C'est grâce à cette stabilité relative qu'on a pu en faire l'analyse ; on laissait le corps dans le dessiccateur jusqu'à ce que, à vingt-quatre heures d'intervalle, le poids fût constant.

Analyse. — Dans une première série d'expériences, nous avons vérifié que le rapport du fluor à l'argent ne s'était pas modifié ; l'argent est dosé à l'état métallique, par précipitation par le zinc, le fluor à l'état de fluorure de calcium.

	<i>Trouvé.</i>		<i>Calculé pour AgF</i>
Fluor	17.69	17.46	17.59

Dans une deuxième série, n'ayant pas encore la caisse à dessiccation, nous avons dosé l'ammoniac par rapport à l'argent en dissolvant le corps dans un volume connu d'eau et dosant l'argent par le zinc dans une certaine portion et l'ammoniaque volumétriquement dans une autre.

	<i>Trouvé.</i>			<i>Calculé pour Moyenne. AgF, 2NH³</i>	
NH ³	17.89	17.08	17.84	17.60	17.27

Enfin dans une troisième série, le corps, desséché au dessiccateur jusqu'à poids constant, après pulvérisation dans la caisse à dessiccation, est pesé dans un flacon bien bouché. L'ammoniac est dosé volumétriquement par l'acide chlorhydrique, l'argent à l'état de chlorure d'argent, le fluor à l'état de fluorure de calcium, l'eau par différence.

	<i>Trouvé</i>		<i>Moyenne</i>	<i>Calculé pour</i> <i>AgF,</i> <i>2 NH³, 2 H²O</i>
Ag	54.24	54.29	54.26	54.82
F	9.60	9.64	9.62	9.64
NH ³	17.40	17.48	17.44	17.27
H ² O	18.76	18.59	18.67	18.27

Par différ.

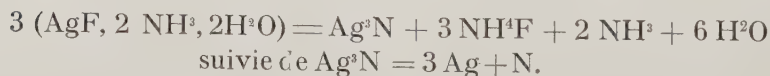
DÉCOMPOSITION DU FLUORURE D'ARGENT-AMMONIUM

A. *Décomposition brusque par la chaleur.* — Si l'on chauffe dans un tube à essai un cristal du corps, il se boursoffle, puis détone presque aussi violemment que l'argent fulminant. J'ai cherché à me rendre compte des conditions de cette détonation.

A 165°, le corps se boursoffle et explose très rapidement. En dessous de cette température, il se boursoffle, perd des fumées blanches et donne naissance à un corps noir. Entre 140 et 160°, ce corps noir explose parfois spontanément après 10 minutes ou un quart d'heure; le plus souvent, il n'explose pas, même après quarante minutes, mais il explose immédiatement par simple contact ou par détonation d'un autre cristal dans le voisinage.

Entre 120 et 140°, il n'a jamais explosé seul, même après 1 h. 20, mais il explose par frottement.

Le verre est attaqué par les fumées qui se dégagent, et il est facile de mettre en évidence l'ammoniac. La décomposition est donc :



Ces expériences montrent que la formation de Ag^3N n'est pas instantanée et dépend de la température; elles

montrent aussi que le faux équilibre de Ag^3N est rompu plus facilement par le contact que par l'élévation de température.

Nous avons réussi à faire cette décomposition dans un tube de pyrex assez épais, relié à une trompe à mercure par l'intermédiaire d'un tube à ponce sulfurique. On faisait détoner le fluorure dans le vide et on recueillait les gaz¹. Nous avons recueilli ainsi de l'azote pur ; le volume ne correspond pas exactement à celui qu'on devrait trouver, l'erreur est de 10 à 12 p. 100 en moins ; il est probable qu'en même temps que la réaction écrite plus haut, il se forme aussi.



Quant à la pesée du tube à ponce sulfurique, elle ne nous a rien donné de concordant. L'eau et l'ammoniac sont bien absorbés, mais aussi une partie du fluorure d'ammonium. On peut recueillir sur le tube la poudre blanche et reconnaître que c'est bien du fluorure d'ammonium.

B. Décomposition lente à la température ordinaire. — Les cristaux, gardés dans des tubes scellés, à l'abri de la lumière, sont devenus noirs après huit mois. L'examen microscopique montre sur leur surface la présence de grains d'argent ; il était donc probable que la même décomposition qui se fait en quelques secondes à 165° , se fait aussi, quoique beaucoup plus lentement, à la température ordinaire. J'ai hâté cette décomposition en la faisant dans des dessiccateurs, et j'ai essayé de l'étudier systématiquement.

Cinq échantillons de fluorure d'argent-ammonium, broyés, de poids connus, voisins de 2,5 gr., sont placés dans le vide sulfurique, à l'obscurité. On les pèse de temps en temps, et on calcule la perte de poids p. 100. Les résultats sont donnés dans le tableau XXIV.

En même temps, un échantillon non broyé est mis dans le vide sulfurique.

Enfin, deux échantillons broyés sont laissés à la pression ordinaire, l'un en présence d'acide sulfurique,

1. DERVIN et OLMER, *C. R.*, 175, 1922, p. 1058.

TABLEAU XXIV
Décomposition du fluorure d'argent-ammonium.
(Cristaux broyés dans le vide sulfurique.)

Temps en jours.	Perte de Poids %.				
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
1	12.6	12.4	12.8	12.8	12.5
2	18.3	18.1	18.4	18.3	
6	23.9	23.7	24.2		
11	24.7	24.6	24.7		
16	25.2	25.0	25.1		
36	26.2	26.2	26.1		
87	27.0	26.9	26.7		
155	29.2	28.8	28.6		
167	29.4		28.8		
212			29.5		

l'autre en présence de chaux vive et de chlorure d'ammonium. Les résultats sont donnés dans le tableau XXV.

L'examen de ces tableaux conduit aux conclusions suivantes :

1° Quand le corps est placé dans les mêmes conditions, la décomposition est bien constante (échantillons 1 à 5) ;

2° Dans le vide, les gros cristaux perdent de poids plus lentement que s'ils sont broyés (échantillons 1 à 5 d'une part, et 6 de l'autre) ;

3° A la pression ordinaire, la perte de poids est beaucoup plus lente que dans le vide (échantillon 7) ; après deux jours, les cristaux broyés n'ont encore perdu que 0,6 p. 100 de leur poids, ce qui justifie la méthode d'analyse donnée plus haut ;

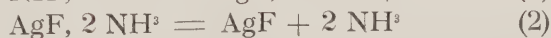
4° Dans le dessiccateur, en présence d'ammoniac, la perte de poids est plus rapide que dans le dessiccateur à acide sulfurique (échantillons 7 et 8), résultat paradoxal qui s'expliquera plus loin.

D'où vient cette perte de poids? On peut prévoir quatre réactions se produisant successivement ou simultanément :

TABLEAU XXV

Décomposition du fluorure d'argent-ammonium.

Temps en jours.	Perte de poids %.		
	N° 6 Gros cristaux dans le vide sulfurique.	N° 7 Cristaux broyés à la presse ordinaire avec SO^4H^2 .	N° 8 Cristaux broyés à la presse ordinaire avec $\text{CaO} + \text{NH}^4\text{Cl}$.
1	2.4	rien	rien
2	4.5	0.6	2.4
6	9.7	2.9	6.3
11	15.1	5.4	8.8
16	17.7	6.9	10.6
19	18.9	8.1	11.7
23		9.0	12.4
36		11.9	15.3
87		17.8	21.2
155		19.4	22.6
182		19.8	22.9



la perte de poids provient de l'eau, de l'ammoniac, de l'azote et peut-être un peu du fluorure d'ammonium, légèrement volatil à la température ordinaire.

C. Il se forme de l'azoture d'argent avant que le fluorure ait perdu toute son eau. — La preuve en est donnée par l'analyse d'une partie de l'échantillon n° 6, faite le dix-neuvième jour, au moment où la perte de poids 18,9 p. 100 correspond à peu près à la perte de 2 H^2O . Les cristaux sont complètement noirs jusqu'au centre. On les dissout dans l'eau et on filtre sur creuset d'alundum taré. On trouve alors 5,4 p. 100 de corps noir, insoluble, détonant par la chaleur. On recommence la même opération

sur le reste de l'échantillon. On constate que, très rapidement, les eaux de lavage ne contiennent plus d'argent; le creuset d'alundum est alors mis dans un tube spécial en pyrex, relié à la trompe à mercure. On fait le vide. En chauffant avec précaution, le corps noir se décompose; il reste de l'argent. Les gaz recueillis ne contiennent que de l'azote. *Donc le corps noir est de l'azoture, et cet azoture est insoluble dans l'eau froide.*

D. *Méthode d'analyse pour suivre la décomposition.* — L'expérience précédente donne une méthode pour avoir, à chaque instant, la composition du mélange, ce qui permet de suivre la marche de la décomposition.

L'échantillon est pesé dans un creuset d'alundum taré, puis lavé par le minimum d'eau froide dans le creuset lui-même. Le creuset est alors séché dans le vide sec et pesé. On a ainsi la somme des poids d'azoture et d'argent libre. On traite le creuset par l'acide sulfurique étendu qui transforme l'azoture en sulfate d'argent et en sulfate d'ammonium, réaction totale comme l'a remarqué Raschig¹, puisqu'il ne se dégage aucun gaz. L'argent libre n'est pas attaqué. Une nouvelle pesée donne le poids de cet argent libre, d'où, par différence, le poids d'azoture.

On peut aussi mettre le creuset, sur un matelas de laine de verre, dans le tube spécial en pyrex, relié à la trompe à mercure, faire le vide, et chauffer avec précaution. Le volume d'azote dégagé donne le poids d'azoture, et par différence le poids d'argent. Dans une partie de la dissolution, on dose l'argent, puis le fluor par le fluorure de calcium; dans une autre partie, l'argent, puis l'ammoniac par le chlorure de platine. Du poids d'argent, on tire le poids de fluor combiné; l'excès de fluor donne le poids de fluorure d'ammonium. L'ammoniac qui reste donne le poids d'Ag F, 2 NH_3 non décomposé. La différence avec 100 de la somme de tous les corps trouvés donne le poids d'eau et, par suite, celui du corps non décomposé.

La valeur de l'analyse se reconnaît en calculant la perte d'eau, d'ammoniac et d'azote au moyen des équations (1), (2), (3) et (4) et en comparant cette perte p. 100 à la perte p. 100 trouvée directement.

1. Ann. Chem. pharm. Liebig, 93, 1886, p. 233.

Ces analyses sont délicates. L'azoture est stable quand il est mélangé d'une grande quantité de corps inertes, mais après lavage à l'eau, il devient fulminant par le frottement. J'ai pourtant pu conduire quatre analyses jusqu'au bout. J'attribue ce fait au choix que j'ai fait des creusets d'alundum : ces creusets sont un peu poreux, la filtration se faisait à la trompe et les grains d'azoture, très fins, sont englobés dans la masse poreuse du creuset ; le transport du creuset ne produit ainsi aucun frottement des grains les uns sur les autres.

J'ai pourtant eu quelques explosions, presque toujours au séchage dans le dessiccateur. Dans ce cas, le creuset est brisé, même s'il n'y a que quelques centigrammes de produit. La force de l'explosion est toujours dirigée vers le fond du creuset, qui est pulvérisé, alors que toute la partie supérieure est intacte ; en même temps l'argent est projeté sur la partie supérieure du dessiccateur avec une force telle qu'on obtient un miroir continu très stable, qu'on peut frotter à l'eau sans que l'adhérence au verre cesse.

Les résultats de ces analyses sont donnés dans le tableau XXVI.

L'examen de ce tableau et de résultats partiels d'analyses terminées par des explosions permet de faire les remarques suivantes :

1° *Les quatre réactions indiquées plus haut se font simultanément.* J'ai déjà fait remarquer que le n° 6, après 19 jours, contient de l'azoture. De même après 182 jours, le n° 8 contient encore du fluorure hydraté non décomposé;

2° *Influence du broyage.* — Le broyage augmente évidemment la vitesse de départ de l'eau, mais ne change probablement pas la vitesse de formation de l'azoture.

C'est ce que montrent deux analyses : le n° 6, non broyé, a perdu 18,9 p. 100 après 19 jours et contient 5,4 p. 100 d'azoture; le n° 4, broyé, a perdu 18,3 p. 100 après 2 jours et ne contient que 0,8 p. 100 d'azoture. (Ce nombre est d'ailleurs très imprécis; le poids n'était que de 1 centigramme environ sur un creuset d'alundum difficile à sécher dans le vide, à la température ordinaire.)

3° *Influence de la pression.* — Dans une atmosphère sèche, à la pression atmosphérique, la réaction (2) se fait

TABEAU XXVI

*Analyse du mélange de fluorure d'argent-ammonium
et de ses produits de décomposition.*

		N° 6	N° 2	N° 1	N° 8
		19 jours vide sulfur.	155 jours vide sulfur.	167 jours vide sulfur.	182 jours CaO + NH ₄ Cl
Insoluble.	Ag ³ N.	5.4	9.9	9.7	3.3
	Ag.		5.5	6.6	15.2
Soluble	AgF, 2 NH ³ , 2H ² O .	35.2	11.0	9.2	5.9
	AgF, 2 NH ³	32.1	24.1	23.8	57.8
	AgF	24.9	45.8	46.7	11.5
	NH ³ F	1.6	3.7	4.0	6.3
Perte.	N de Ag ³ N.		0.2	0.2	0.5
	NH ³ +H ² O de Ag ³ N .	2.3	6.5	6.9	8.0
	H ² O de AgF, 2 NH ³ .	7.1	5.4	5.3	12.9
	NH ³ +H ² O de AgF. .	13.7	25.2	25.7	4.3
	NH ³ F volatilisé . . .	0.2	1.4	1.4	
Total.		23.3	38.7	39.5	25.7
Perte % du produit total. . .		18.8	27.9	28.3	20.4
Trouvé		18.9	28.8	29.4	22.9

très peu, ce qui est naturel ; elle se fait pourtant, puisque dans l'analyse n° 8, on trouve, après 182 jours, 11,5 p. 100 d'AgF;

4° *Influence d'une atmosphère ammoniacale.* — L'influence de l'ammoniac se manifeste de trois façons :

D'abord, la transformation du fluorure en azoture est plus rapide que dans le vide : après 182 jours, il y a 19 p. 100 d'azoture, tandis que dans le n° 3, dans le vide, il n'y a après 212 jours, que 16,7 p. 100. Nous avons vu, dans le chapitre précédent, qu'en solution, l'ammoniaque augmentait aussi la vitesse de formation de l'azoture à

partir de l'hydrate d'argent-ammonium. Cette coïncidence était à signaler. Il est regrettable que le n° 7 n'ait pu être analysé par suite d'une erreur de pesée, mais le fait qu'après 182 jours, il avait perdu moins que le n° 8, me fait supposer qu'il y avait moins d'azoture formé.

L'atmosphère d'ammoniac agit aussi d'une autre façon : l'azoture y est peu stable, il est presque entièrement décomposé en argent. L'analyse le montre ; d'ailleurs, le produit obtenu, après le lavage à l'eau, ne détone pas bien ; chauffé, il donne de petites déflagrations qui ne se propagent pas dans la masse.

Ce résultat est à rapprocher d'une observation faite par Gore¹ ; le fluorure d'argent fondu est décomposé par un courant de gaz ammoniac sec, en donnant de l'argent métallique.

On peut, sans fondre le fluorure d'argent, faire une jolie expérience, qui montre encore cette action de l'ammoniac. Dans un verre à expérience, on met une solution saturée de AgF , et on y verse une solution très concentrée d'ammoniacque ; il y a immédiatement décomposition tumultueuse, dégagement d'azote et précipité d'argent. La réaction marche déjà avec l'ammoniacque du commerce, mais beaucoup plus lentement.

Enfin l'atmosphère d'ammoniac empêche la volatilisation d'une partie du fluorure d'ammonium, volatilisation qui était notable dans le vide. Cette volatilisation est certainement due à la dissociation de ce corps en NH_3 , absorbé par l'acide sulfurique et HF attaqué par le verre du dessiccateur ; on comprend que l'atmosphère d'ammoniac empêche cette dissociation.

V. ETUDE DE L'AZOTURE D'ARGENT. — J'ai profité de la facilité relative avec laquelle on peut obtenir un peu d'azoture d'argent à partir du fluorure d'argent-ammonium, pour préciser certaines propriétés de ce corps :

1° Malgré les explosions que j'ai eues, je peux dire que l'azoture est plus facile à manier que l'amidure dont je parlerai dans le chapitre suivant. Il est très peu sensible à la chaleur ; à la pression ordinaire, il ne détone que vers 165° ; on peut le garder plusieurs heures à 120° s'il n'y a

1. *Chem. N.*, 21, 1870, p. 29.

pas d'agitation ou de frottement. Dans le vide, en chauffant avec précaution, il se décompose sans détoner.

Sur le creuset d'alundum, j'ai pu le transporter du dessiccateur à la balance, et les oscillations de la balance ne l'ont jamais fait détoner, tandis que Francklin¹, qui a préparé l'amidure par un autre procédé, a eu de nombreuses explosions aux pesées ;

2° L'azoture est bien insoluble dans l'eau froide ;

3° J'ai, plusieurs fois, vérifié la composition de cet azoture par la méthode déjà donnée par Raschig²; attaque par l'acide sulfurique étendu, et dosage, dans la solution obtenue, de l'argent et de l'ammoniac. Mais Raschig avait toujours un mélange d'azoture et d'oxyde d'argent, de sorte que, dans la dissolution, le rapport

$\frac{\text{Ag}}{\text{N}}$ était toujours supérieur à 3; il conclut à la formule Ag^3N simplement parce que ce rapport n'est jamais inférieur à 3 et que dans deux cas favorables, il se rapproche de 3. Dans mes expériences, au contraire, l'azoture n'est mélangé que d'argent métallique. On pèse ce mélange, on traite par l'acide, on sèche et on pèse de nouveau, ce qui donne le poids d'azoture employé. On a donc à la fois le poids d'azoture et les poids d'argent et d'azote, ce qui donne plus de certitude à l'esprit ;

4° L'azoture est soluble dans l'ammoniaque. J'ai vérifié ce fait plusieurs fois, j'ai même précisé cette solubilité pour une dissolution déterminée d'ammoniaque.

J'ai mis dans un creuset d'alundum taré 1,623 gr. de l'échantillon n° 3, après 212 jours, contenant 0,159 gr. d'azoture. Après lavage à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'argent, j'ai mis dans le creuset 5 cc. d'une solution d'ammoniaque à 7,5 molécules au litre. Après deux heures, on essore à la trompe, on lave à l'eau, on amène la solution à 20 cc. et on dose l'argent. On trouve que l'ammoniaque a dissous 0,151 gr. d'azoture. La solution contient donc 7,5 mol. d'ammoniac au litre, et 0,27 atome d'argent au litre.

Si on consulte le tableau XX, on voit que la solution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque ne se décompose plus quand elle contient pour 7 molécules d'ammoniac

1. *J. of. the Amer. Soc.*, 27, 1905, p. 833.

2. *Ann. Chem. Pharm. Liebig*, 93, 1886, p. 233.

au litre, 0,32 atome d'argent à 20°, et 0,19 molécule à 30°. Les nombres sont comparables. On pourrait donc expliquer l'existence d'une limite de décomposition par le coefficient de solubilité de l'azoture dans l'ammoniaque; mais cette hypothèse m'a semblé moins commode que celle que j'ai admise.

RÉSUMÉ DE LA QUATRIÈME PARTIE

J'ai cherché à obtenir l'azoture par décomposition de quelques sels d'argent-ammonium.

1° J'ai préparé et décrit le carbonate d'argent-ammonium de formule CO_2Ag^2 , 4NH_3 , H_2O , dont les propriétés optiques sont curieuses à cause de sa très forte dispersion.

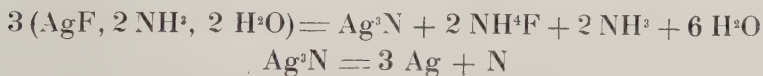
L'hydrolyse se fait à chaud, mais très lentement, et l'azoture se décompose en argent métallique.

2° J'ai préparé et décrit le borate d'argent-ammonium BO_2Ag , 2NH_3 , H_2O . Par la chaleur, ou par évaporation rapide, ce corps donne le borate BO_2Ag . En présence d'un excès d'ammoniac, soit en solution, soit à sec, il se forme directement de l'azoture d'argent et un borate d'ammonium; mais les expériences se sont toujours terminées par une explosion.

3° J'ai répété les expériences de Widman pour la préparation de l'orthophosphate d'argent-ammonium, mais je n'ai pu le décomposer en azoture.

4° J'ai préparé et décrit le fluorure d'argent-ammonium de formule AgF , 2NH_3 , $2 \text{H}_2\text{O}$. Sa décomposition m'a permis d'arriver à l'azoture plus facilement qu'à partir de l'oxyde d'argent-ammonium.

Sous l'action de la chaleur, il se décompose presque totalement suivant les réactions.



J'ai précisé les températures d'explosion.

5° J'ai étudié la décomposition lente dans diverses conditions. Il se produit à la fois quatre réactions : formation d' AgF , 2NH_3 , de AgF , de Ag_3N et décomposition de Ag_3N . J'en ai tiré une méthode pour analyser le mélange obtenu; ce qui m'a permis d'étudier l'influence

du broyage, de la pression, et l'influence d'une atmosphère d'ammoniac,

6° J'ai obtenu par ce procédé de l'azoture d'argent simplement mélangé d'argent métallique et j'ai vérifié sa formule et étudié quelques-unes de ses propriétés.

CINQUIÈME PARTIE

Étude directe de l'argent fulminant.

J'appelle "*argent fulminant*" les mélanges solides que l'on obtient par l'action de la solution ammoniacale sur l'oxyde d'argent.

Si l'on étudie avec soin les communications faites par les différents auteurs qui ont travaillé ce sujet et, surtout, si l'on consulte les dictionnaires, on est frappé des résultats contradictoires qui sont donnés¹. Au début de mon travail, j'ai voulu répéter les expériences signalées, et j'ai eu souvent des résultats différents de ceux qui sont indiqués.

La raison en est que la plupart des auteurs ne spécifient pas les teneurs des solutions qu'ils emploient, teneurs qui ont pourtant une grande importance. C'est pour cela que j'ai repris la question par les autres procédés détournés qui sont décrits dans les chapitres précédents.

Grâce à cette méthode, j'ai pu, il me semble, résoudre le problème que je m'étais proposé. Je crois préférable, pour la clarté de l'exposé, de donner d'abord les résultats auxquels je suis arrivé. Je reprendrai, ensuite, la critique des expériences de chaque auteur, ce qui me permettra d'expliquer les contradictions apparentes. Des renvois fréquents aux autres parties de ce travail, montreront l'aide mutuelle que se sont donnée les différentes méthodes employées.

Pour simplifier cette étude, j'étudierai deux cas extrêmes, dans lesquels les produits obtenus sont différents :

1^o Le cas où la dissolution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque est très étendue, c'est-à-dire contient moins de 0,3 atome d'argent au litre ;

2^o Le cas où la dissolution est très concentrée, c'est-à-dire contient 1 atome, ou plus, d'argent au litre.

Il sera facile ensuite de comprendre ce qui se passe dans les cas intermédiaires, qui sont les cas les plus usuels.

1. Voir V^e partie, pages 101, 102 et 103.

I. DISSOLUTIONS TRÈS ÉTENDUES

Ce sont celles contenant moins de 0,3 atome d'argent au litre.

Deux cas sont encore à considérer :

A. Solutions sans excès d'ammoniaque.

B. Solutions avec excès d'ammoniaque.

A. SOLUTIONS ÉTENDUES SANS EXCÈS D'AMMONIAQUE.—

Nous avons vu¹ que le rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{Ag}}$ est alors 3.3. Pour faire ces solutions, on prendra donc une solution d'ammoniaque contenant moins de 1 molécule au litre; on la laissera quelques heures en contact avec un excès d'oxyde d'argent, en agitant, et on décantera.

1^o Stabilité à la température ordinaire en vase clos. —

Une telle solution, gardée en tubes scellés très propres, à la température du laboratoire, à l'abri de la lumière, reste pratiquement inaltérée. Les solutions 9, 10, 11 du tableau XI, gardées plus de trois semaines en flacons bouchés, n'ont pas montré de décomposition. Une solution contenant 0,1 atome d'argent, gardée plus de deux ans en tube scellé, bien propre, est restée aussi complètement limpide.

Si le tube n'est pas très propre, les poussières réduisent l'oxyde d'argent.

La lumière donne, très lentement, un léger dépôt noir, qui paraît être un sous-oxyde d'argent.

Si la température est plus élevée, on a les mêmes phénomènes, à condition de prendre des solutions de plus en plus étendues. A 100°, une solution contenant 0,1 atome d'argent doit être considérée comme une solution concentrée, et se décompose comme nous verrons plus loin que se décomposent les solutions concentrées.

2^o *Evaporation de l'eau et pas de l'ammoniac.* — On y arrive par le dessiccateur à chaux et à chlorure d'ammonium. On n'obtient d'abord pas de précipité; la teneur de la solution en ammoniac augmente, donc l'oxyde d'argent reste dissous.

Mais la solution se concentre, on arrive après un temps

1. Première partie, page 11 et tableau III.

plus ou moins long, à des solutions de teneur en argent supérieure à 0,3 ; il y a précipité, comme nous le verrons plus loin, et ce précipité est légèrement fulminant.

3° *Evaporation de l'ammoniac et pas de l'eau.* — Si on chasse l'ammoniac de la dissolution, en laissant la même quantité d'eau, le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ diminue sans que rien ne précipite, puis lorsque le rapport atteint 2 à 2,5, il y a un précipité qui est AgNH^2 formé par la réaction



Ce précipité a été obtenu dans ces solutions étendues par un lent courant d'air débarrassé de CO^2 et saturé d'humidité¹; on a trouvé le rapport 2,7 et le corps obtenu est fulminant.

La formation de AgNH^2 , en chassant l'ammoniac par le courant d'air, ne peut être poussée très loin ; l'agitation ferait détoner l'amidure. J'ai essayé de préparer cet amidure en mettant les solutions saturées (mais contenant moins de 0,3 atome d'argent au litre) sous une cloche à acide sulfurique très étendu, qui possède alors une tension de vapeur d'eau, tandis que la tension partielle de NH^3 est nulle.

J'ai pris une solution contenant 0,82 molécule d'ammoniaque, mise vingt-quatre heures en contact avec un excès d'oxyde d'argent, puis décantée. La solution est mise dans une capsule de paraffine sous une cloche contenant un grand cristalliseur avec une solution à 10 p. 100 d'acide sulfurique à 66° B. Le précipité ne commence à apparaître qu'après six jours ; puis, six jours après, la solution est recouverte d'un dépôt cristallisé à éclat métallique ; en voulant le décanter, il détone, quoique humide. Cette très grande instabilité me fait supposer que ce dépôt est de l'amidure d'argent presque pur.

4° *Evaporation à l'air, à la température ordinaire.* — Une telle solution contient au maximum une molécule d'ammoniac au litre. Or Gaus,² d'une part, Abegg et Riesenfeld³ d'autre part, ont montré que les solutions

1. Première partie, p. 14.

2. Z. f. anorg. Chem., 25, 1900, p. 236.

3. Z. f. anorg. Chem., 40, 1902, p. 84.

d'ammoniac très étendues, ne suivent pas à basse température la loi de Henry ; le rapport $\frac{p}{n}$ (p pression partielle, n nombre de molécules au litre) diminue légèrement quand la concentration diminue. Locke et Forssall¹ ont donné une formule qui relie la pression partielle et le nombre de molécules de NH_3 au litre à 25°.

$$p = 13,34 \, n + 0,18 \, n^2$$

Ce qui donne pour $n = 1$ $p = 13,5$ mm. de Hg. tandis qu'à cette température, la pression partielle de l'eau pure est 23,5 mm. Ces nombres sont légèrement modifiés par la température et par la dissolution de l'oxyde d'argent, mais l'ordre de grandeur des pressions partielles de l'eau et de l'ammoniac sont les mêmes. Alors l'oxyde d'argent précipite, sans être fulminant.

C'est, d'ailleurs, un fait d'expérience connu depuis longtemps qu'une solution très étendue d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque n'est pas dangereuse, et, laissée à l'air, ne donne pas d'argent fulminant. Je l'ai vérifié sur les solutions saturées étendues, qui m'ont servi à trouver la solubilité de l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque².

Les quatre premières solutions, Nos 1, 2, 3, 4, de concentration 0,2941 jusqu'à 1,176 molécules d'ammoniac au litre, évaporées à sec à l'air, après séparation de l'excès d'oxyde d'argent, n'ont donné que de l'oxyde d'argent, non fulminant, ni au choc, ni à la chaleur. Au contraire, les solutions 5 à 9 ont donné des dépôts fulminants légèrement, à cause d'un excès d'oxyde d'argent ; les dernières, des dépôts de plus en plus dangereux.

5° *Evaporation à l'air, à la température du bain-marie.* — A cette température, on sait que l'ammoniac se rapproche plus de la loi de Henry ; la solution s'appauvrit donc en ammoniac, d'autant plus que l'atmosphère, au-dessus du bain-marie, est riche en vapeur d'eau. On revient donc au 3°. Il se forme un mélange d'oxyde et d'amidure, d'autant plus riche en oxyde que la solution s'appauvrit.

1. *Amer. Chem., J.* 31, 1904, p. 268.

2. Voir Première partie, p. 15 et tableau III.

D'ailleurs, à cause de la température, une partie de cet amidure est peut-être décomposé par l'oxyde d'argent en excès, en azoture, qui lui-même se décompose en argent et azote.

Ainsi s'explique le fait qu'une même solution, très étendue, peut être évaporée sans danger à la température ordinaire, alors qu'elle donne, au bain-marie, un dépôt fulminant.

B. SOLUTIONS ÉTENDUES AVEC EXCÈS D'AMMONIAQUE.

— Pour faire une telle solution, on analyse rapidement de l'oxyde d'argent fraîchement précipité, pour connaître sa teneur en eau, et l'on en dissout un poids connu, calculé pour faire une solution contenant moins de 0,3 atome d'argent au litre, dans un volume de solution ammoniacale suffisamment concentrée pour que le rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{Ag}}$ soit bien supérieur à 3,3.

1^o *Stabilité à la température ordinaire en vase clos, même en présence de catalyseur.* — Une telle solution, même en présence de poudre d'argent, ne se décompose pas. Une solution, plus concentrée en argent, se décompose, et quand la teneur en argent est d'environ 0,3 atome, la décomposition s'arrête. C'est ce que j'ai appelé la limite de la réaction.

La limite supérieure du nombre d'atomes d'argent, pour qu'il n'y ait pas de décomposition, varie un peu avec le nombre de molécules d'ammoniac. J'ai traité cette question dans la deuxième partie et j'en ai donné un essai d'explication dans la troisième partie.

La température fait varier aussi cette stabilité des solutions; une solution qui ne se décompose pas à 30°, se décompose à 45°, pour atteindre une nouvelle limite.

2^o *Evaporation de l'ammoniac et pas de l'eau.* — On tomberait sur le cas précédent. A. 2^o.

3^o *Evaporation à la fois de l'ammoniac et de l'eau.* — C'est le cas le plus général. Il se produit chaque fois qu'on évapore ces solutions en présence d'acide sulfurique, soit dans le vide, soit à la pression atmosphérique.

L'ammoniac est absorbé bien plus rapidement que l'eau, car l'acide s'hydrate très vite, par suite de la formation de sulfate d'ammonium. Si l'ammoniac et l'eau

partaient en proportions telles que le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ soit constant, il ne se précipiterait que de l'oxyde d'argent. Si l'ammoniac partait seul, il se formerait de l'amidure d'argent. Pratiquement on obtient un mélange d'amidure et d'oxyde.

C'est ce que confirment les expériences suivantes qui m'ont justement servi à montrer que le corps qui se dépose est bien de l'*amidure* et non de l'*azoture* ou de l'*imidure*, et à chercher les conditions qui augmentent la proportion d'amidure.

Première expérience. — Une première expérience a été faite en prenant la solution résiduelle d'une décomposition laissée six mois en présence d'argent catalyseur, à la température ordinaire, en vase clos.

A ce moment la solution contient 0,34 atome d'argent et 10,4 molécules d'ammoniac au litre, le rapport $\frac{\text{NH}^3}{\text{Ag}}$ est donc bien supérieur à 3,5.

Cette solution est répartie dans quatre capsules et évaporée à sec dans le dessiccateur à acide sulfurique. On obtient un produit brun noir, non explosif, qui donne les résultats suivants :

1^o Chauffé, le corps fond, bien avant le rouge, se boursouffle, puis se décompose sans explosion en donnant de l'argent, de l'oxygène et de l'eau. Le poids d'argent est de 91,7 p. 100, ce n'est donc pas de l'oxyde pur.

2^o Lavé à l'eau, pour chasser l'excès d'ammoniacque qu'il pourrait contenir, puis traité par HCl, on a du chlorure d'argent qui, pesé, donne la même proportion d'argent 91,7 ; les eaux de lavage de ce chlorure contiennent du chlorure d'ammonium, ce qui prouve la présence d'un composé azoté.

3^o On l'analyse, en chauffant dans le vide un poids connu de ce corps et en recueillant les gaz. L'analyse de ces gaz montre la présence d'oxygène, d'azote et d'un peu de CO².

La composition est la suivante :

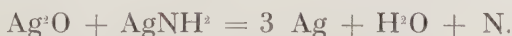
Ag	91.69
O	5.39
N	2.21
CO ²	0.71 (par différence).

Du poids d'oxygène, on trouve le poids d'argent correspondant à l'oxyde d'argent. Il resté alors 18,93 d'argent et 2,21 d'azote. Le rapport de ces poids est 8,56 ; dans l'amidure il est 7,71, dans l'imidure 15,42, dans l'azoture 23,13. L'azote est donc à l'état d'amidure. La différence vient de ce qu'une partie de l'oxygène a servi à brûler l'H de l'amidure.

Le mélange qui correspond à la composition brute est :

$$78.15 \text{ d'AgO et } 21.14 \text{ de AgNH}^2$$

On voit que, par ce procédé, on n'obtient pas l'amidure pur. C'est l'excès d'oxyde qui empêche l'amidure, pourtant plus explosif que l'azoture, de détoner quand on le chauffe. Il y a réaction entre les deux corps, et c'est cette réaction qui donne de l'eau dans la décomposition :



Deuxième expérience. — La deuxième expérience a été faite avec une solution de même nature, c'est-à-dire ne donnant plus de décomposition en vase clos, mais moins riche en ammoniacque (rapport 5,6). Pour accélérer l'évaporation, j'ai fait le vide dans le dessiccateur. Le lendemain j'ai trouvé la solution projetée en gouttelettes sur les parois de la cloche ; il s'était formé de l'amidure, qui avait détoné en présence de la solution, projetant le liquide en tous sens. Le garçon de laboratoire, seul présent, a affirmé avoir entendu, non pas une explosion, mais une série de petits crépitements qui projetaient chacun quelques gouttelettes en tous sens, comme si l'amidure, au fur et à mesure de sa formation se décomposait.

Il est important de signaler que la même solution, évaporée à l'air libre, n'a donné que de l'oxyde d'argent sans la moindre trace d'amidure. Or, dans le vide, l'ammoniac s'évapore bien plus vite que l'eau, ce qui montre bien que c'est le départ de l'ammoniac qui produit l'amidure.

Troisième expérience. — Le but de cette expérience était, d'une part, de permettre de suivre les variations de la concentration de la solution, en argent et en ammoniac, en même temps qu'on suivait la composition du précipité en oxyde et en amidure, d'autre part de chercher si on ne trouverait pas à la fin de l'évaporation de petites quantités

de composés oxygénés de l'azote, résultats de l'oxydation de l'ammoniaque par l'oxyde d'argent.

Cette dernière recherche exigeait que l'on employât une grande quantité de solution, on a donc pris des précautions spéciales pour éviter les explosions.

On a mis, dans un cristalliseur, sous une cloche à acide sulfurique, 750 cc. de solutions résiduelles ayant servi aux expériences décrites dans la deuxième partie de ce travail, et contenant 0,37 atome d'argent et 6,42 molécules d'ammoniac au litre.

Les bords de la cloche étaient graissés pour éviter l'entrée de l'anhydride carbonique, et la cloche placée à l'obscurité, dans une cave, à température constante 14° — 15°. L'acide était changé de temps en temps.

Après six mois, ce qui restait de la solution a été évaporé dans le vide. On faisait de temps en temps un prélèvement du liquide et du précipité. La solution était analysée par le chlorure d'argent et le chloroplatinate. Le précipité, lavé, essoré et séché à froid était analysé de deux façons différentes.

Une partie était pesée sur creuset d'alundum taré et mis dans le récipient en pyrex relié à la trompe à mercure. On faisait le vide, on chauffait et on mesurait les volumes d'anhydride carbonique, d'oxygène et d'azote dégagés. Ces volumes, avec les corrections classiques, donnaient le p. 100 d'azote et le p. 100 d'oxygène avec une grande précision. La pesée du creuset donnait le p. 100 d'argent.

Une autre partie était pesée dans une nacelle de verre, puis traitée comme une analyse organique, c'est-à-dire chauffée dans un courant lent d'oxygène dans un tube de pyrex ; les gaz passaient dans un tube à ponce sulfurique taré. On avait ainsi le p. 100 d'hydrogène ; le poids du tube donnait le p. 100 d'argent qui servait de contrôle. Trois analyses ont pu être poussées jusqu'au bout. Les résultats sont donnés dans le tableau XXVII.

La première question à connaître est la forme sous laquelle est l'azote : azoture, imidure ou amidure ou mélange de ces corps. Pour cela il suffit de connaître le rapport $\frac{N}{H}$. Ce rapport est donné dans le tableau XXVIII ; il est très voisin de 7 ; ce qui montre que le corps est de

TABLEAU XXVII

*Evaporation en présence d'acide sulfurique
des solutions faibles.*

Temps en jours.	Composition de la solution.			Composition du précipité.			Observations.
	Ag. atomes au litre.	NH ³ mol. au litre.	NH ³ — Ag.	Ag ² O %	AgNH ² %	CO ² %	
30	0.360	1.015	2.81	87.81	12.03	0.16	(1)
55	0.297	0.783	2.64		explosion		(2)
119	0.121	0.293	2.43	95.39	4.43	0.18	(3)
184	0.098	0.202	2.06	95.71	3.97	0.32	(4)

OBSERVATIONS

(1) Commencement du dépôt, se formant d'abord à la surface; brillant, jaune par transparence. Ce corps fond à l'air, se boursouffle, mais dans le vide se décompose sans fusion.

(2) En enlevant le dépôt avec la cuiller de platine, petite explosion locale. La prise d'essai est décantée, et le liquide analysé. Le précipité séché sur du papier détone légèrement, de sorte que l'analyse n'a plus de raison d'être.

(3) L'amidure se forme surtout à la surface (perte plus rapide d'ammoniaque); l'oxyde se forme dans le liquide, sous forme de filaments bruns, très fins, ne présentant au microscope, aucune trace de cristallisation. On a essayé, malgré tout, d'avoir un échantillon moyen, pour l'analyse.

(4) Le dépôt est très faible. On cesse d'évaporer à la pression atmosphérique, et on met dans le vide de façon à chercher les composés oxygénés de l'azote.

l'amidure, peut-être mélangé d'une petite quantité d'imidure dans l'analyse n° 1.

Si on admet que le précipité n'est que de l'oxyde et de l'amidure, il est facile d'avoir l'analyse immédiate. Pour avoir la proportion d'amidure, je suis parti du poids d'hydrogène qui m'a semblé mieux déterminé que le poids d'azote, car les analyses de gaz sont délicates. Le poids d'oxyde est obtenu par différence, en tenant compte du poids de CO².

Le tableau XXVII donne, à des temps déterminés, la composition de la solution et la composition du précipité, composition obtenue de cette façon.

Le tableau XXVIII donne les p. 100 des éléments calculés sur la composition précédente, et en regard les p. 100 trouvés. L'accord est satisfaisant.

TABLEAU XXVIII
Comparaison du calcul et de l'analyse.

	Analyse n° 1.		Analyse n° 3.		Analyse n° 4.	
	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.
Ag°.	92.25	92.43	92.67	92.55	92.57	92.64
H°.	0.194	0.194	0.071	0.071	0.064	0.064
N°.	1.358	1.471	0.500	0.473	0.448	0.375
O°.	6.059	6.110	6.582	6.567	6.604	6.717
Total	99.861	100.205	99.823	99.661	99.686	99.796
$\frac{N}{H}$		7.58		6.66		5.87

L'examen de ces deux tableaux suggère les remarques suivantes :

1° Malgré les précautions prises, il y a un peu de carbonatation qui augmente avec le temps ;

2° Le rapport $\frac{NH^3}{Ag}$ diminue régulièrement. Dans la solution, j'espérais que la proportion d'amidure dans le précipité croîtrait à mesure que ce rapport diminue, alors que c'est l'inverse que l'on observe. C'est qu'indépendamment de ce rapport, la concentration en argent au litre influe aussi, et beaucoup plus. Les dernières solutions sont excessivement étendues.

3° L'erreur totale entre les nombres trouvés et les nombres calculés ne dépasse pas 0,3 p. 100, ce qui est très bon étant donné le nombre de corps différents analysés.

J'ai cherché à enrichir en amidure le dernier dépôt. Pour cela, j'ai pesé sur le creuset d'alundum 7 gr. 392 de ce mélange titrant 3,97 p. 100 d'amidure, et je l'ai traité par de l'acide sulfurique étendu suffisamment pour que

le sulfate d'argent fût soluble, espérant que l'oxyde se dissolvrail plus rapidement que l'amidure ; après deux lavages il m'est resté 3 gr. 260, c'est-à-dire 44,1 p. 100 d'un mélange qui, analysé de la même manière, m'a donné 4,80 p. 100 d'amidure. De sorte que cette méthode n'est pas bonne, l'amidure se transforme suivant la réaction



presque aussi vite que Ag^2O se dissout.

II. SOLUTIONS CONCENTRÉES CONTENANT PLUS DE UN ATOME D'ARGENT AU LITRE.

Mode opératoire. — L'étude de ces solutions et des précipités obtenus devient très difficile, à cause de l'instabilité de l'argent fulminant au moindre frottement. Tous les auteurs recommandent l'emploi de petites coupelles où l'on ne fabrique que quelques décigrammes de produit. J'ai perfectionné un peu cette méthode de la façon suivante :

Le danger des explosions vient surtout des éclats de verre qui sont projetés, avec une grande force, en

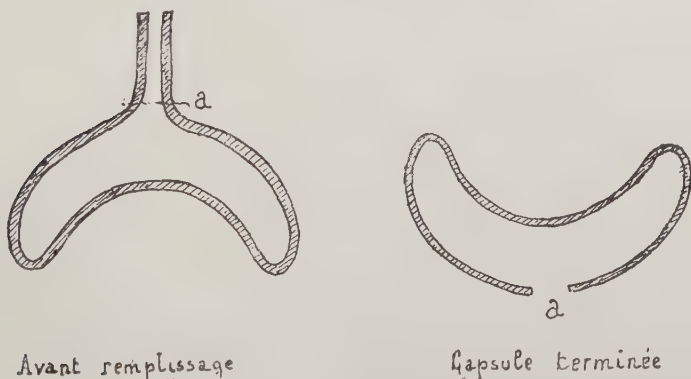


Fig. 4.

morceaux très menus, et qui entrent profondément dans la chair. Pour éviter ces projections, M. Dervin m'a fabriqué des coupelles doubles en verre excessivement mince, comme l'indique la figure 4. On coule, entre les deux parois, de la paraffine, puis on ferme la coupelle en

a. L'explosion brise la mince pellicule de verre, mais les éclats restent adhérents au bloc de paraffine.

Nous avons vu dans la deuxième partie que, dans les solutions concentrées, le verre sert de catalyseur à la décomposition de la solution ; il s'argente et l'argent étant meilleur catalyseur, la décomposition progresse très rapidement, de sorte que, si l'on a de l'azoture, il est mélangé d'argent. Pour éviter cette action du verre, j'ai employé des capsules en paraffine soigneusement polies. Il n'y a plus de décomposition ; dans les cas les plus défavorables, la capsule s'est fendue en deux, sans projeter d'éclats.

Souvent l'explosion se produit au moment du lavage, par le simple choc de l'eau. Pour éviter ce choc, M. Derwin m'a fabriqué des capsules en paraffine assez profondes (Fig. 5) dans lesquelles sont noyées des tubes de verre

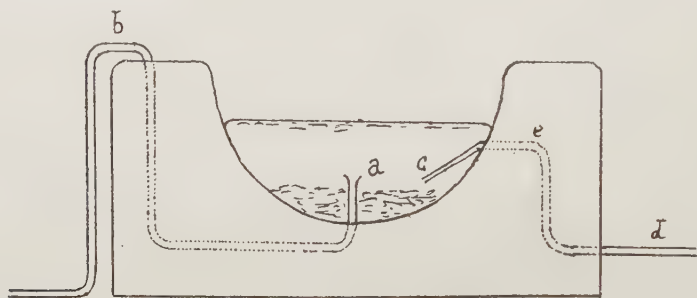


Fig. 5.

coudés *a b* servant de trop-plein, et d'autres *e d* effilés en *c*, pouvant être reliés à un récipient de hauteur variable et servant à l'arrivée de l'eau ou des réactifs. En réglant la hauteur du liquide, on arrive à faire passer un filet d'eau très lent, qui dilue l'ammoniaque et l'entraîne par le trop-plein.

Je considère deux cas :

- A. Solutions sans excès d'ammoniaque ;
- B. Solutions avec excès d'ammoniaque.

A. SOLUTIONS SANS EXCÈS D'AMMONIAQUE. — Pour faire une telle solution, on prend une solution d'ammoniaque contenant trois à quatre molécules au litre ; on la

laisse en contact avec un excès d'oxyde d'argent, et on décante, après quelque temps, avec précaution.

1° *Instabilité en vase clos.* — Une telle solution laissée en vase fermé, dépose d'autant plus vite qu'elle est plus concentrée, un produit très fulminant.

Il reste, en effet, dans cette solution, des molécules d'Ag, 2 NH³, OH non ionisées¹, qui donnent la réaction :



Une petite partie de l'amidure ainsi formé se dissout dans l'ammoniaque qui reste libre par suite de la destruction de l'hydrate d'argent-ammonium. Cette partie dissoute donne la réaction plus lente :



Cet azoture peu soluble, car il y a très peu d'ammoniaque en dissolution, précipite. L'autre partie de l'amidure, non dissous, précipite aussi. Le précipité contient donc un excès d'amidure et un peu d'azoture, et peut-être d'imidure. L'analyse élémentaire du précipité ne peut donner que les proportions d'argent et d'azote; elle est insuffisante pour avoir des renseignements sur la composition du précipité.

Si l'ammoniaque est laissé au contact de l'excès d'oxyde d'argent, les mêmes réactions se produisent. Mais l'ammoniac formé dans les réactions (1) et (2) dissout une nouvelle quantité d'oxyde, l'amidure devient donc moins soluble et précipite plus rapidement; il y a très peu d'azoture. Toutes ces réactions sont lentes, de sorte que l'oxyde d'argent en excès s'enrichit de plus en plus en amidure et devient de plus en plus fulminant².

D'ailleurs la vitesse de ces réactions augmente avec la teneur en argent et en ammoniaque de la solution parce que les concentrations dans les réactions (1) et (2) sont plus grandes. Comme toujours aussi, les vitesses augmentent très rapidement avec la température.

2° *Instabilité à l'air.* — Les mêmes réactions se produisent à l'air, mais, en même temps, l'ammoniac et un peu d'eau s'évaporent, de sorte que le précipité contient aussi un peu d'oxyde d'argent. D'autre part,

1. Voir Troisième partie, p. 63.

2. Voir Première partie, p. 15.

la solution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque est une base très forte, absorbant avec énergie l'anhydride carbonique de l'air¹. Enfin ces réactions sont assez lentes pour qu'une partie de l'azoture formé se décompose, surtout en présence du verre.

De sorte que le précipité contient : oxyde d'argent, amidure et azoture d'argent, carbonate d'argent, argent métallique ; c'est ce mélange qui est « *l'argent fulminant* ». On comprend que suivant les conditions, cet argent fulminant ait des propriétés contradictoires. Nous avons pu, avec M. Dervin², en opérant par évaporation très lente à l'air en renouvelant l'ammoniaque, avoir un argent fulminant contenant 94 p. 100 de carbonate et 6 p. 100 d'argent métallique, c'est-à-dire ne fulminant plus du tout.

On comprend alors les méthodes de préparation de l'argent fulminant, recommandées dans les dictionnaires : « Humecter de l'oxyde d'argent par de l'ammoniaque concentrée et laisser évaporer. » L'ammoniaque du commerce à 22° B contient environ dix molécules au litre ; on fait donc une solution à trois atomes environ d'argent au litre et en humectant seulement, on laisse un excès d'oxyde d'argent ; on se trouve donc bien dans le cas que je viens d'étudier.

Mais, à lire les dictionnaires, on se fait une idée fausse du mécanisme de la préparation ; comme la réaction n'est pas immédiate, les auteurs laissent entendre que c'est *l'évaporation* de la solution qui produit l'argent fulminant. Il n'en est rien. Je me suis assuré qu'on le préparait aussi bien et aussi vite, en laissant le mélange dans un petit flacon bouché.

B. SOLUTION AVEC EXCÈS D'AMMONIAQUE. — Il se forme alors les réactions suivantes :



L'excès d'ammoniac dissout l'amidure. Cet amidure, en solution, donne la réaction trimoléculaire³



1. Voir Quatrième partie, p. 67.

2. C. R. 172, 1921, p. 1662.

3. Troisième partie, p. 62.

et cet azoture est soluble aussi dans l'ammoniaque. Alors plusieurs cas peuvent se présenter :

a) Si la solution est enfermée dans un récipient de paraffine sans que puisse s'évaporer l'excès d'ammoniac, la solution reste limpide un temps assez long qui dépend de la température et de la concentration par suite de la solubilité de l'azoture dans l'ammoniaque. Puis, à un moment donné, l'azoture en excès précipite ; une agitation du flacon assez faible le fait détoner en présence de la solution¹. Il est probable qu'à une température plus élevée, la précipitation aurait lieu plus rapidement ; avec la paraffine, on ne peut évidemment l'essayer.

b) Si la solution est enfermée dans un récipient de verre sans que puisse s'évaporer l'excès d'ammoniac, la solution, à la température ordinaire, reste encore limpide un temps assez long. Puis on voit apparaître sur le verre un voile d'argent, et l'azote commence à se dégager lentement. A partir de ce moment, l'argent déposé agit comme catalyseur, la décomposition continue régulièrement passant par un maximum de vitesse, et la réaction s'arrête lorsque la solution ne contient plus que 0,3 atome d'argent environ au litre, cette limite étant légèrement variable avec la proportion d'ammoniac et avec la température.

Si, au lieu d'opérer à la température ordinaire, on opère à la température du bain-marie et à l'air libre, les deux réactions écrites plus haut deviennent très rapides, plus rapides que l'action décomposante du verre. On a donc, au bout de quelques minutes, précipité d'argent fulminant, stable à 100°. Cette quantité augmente peu à peu, et au moment où le dégagement de l'ammoniaque devient visible, l'agitation du liquide est suffisante pour faire détoner le dépôt. Les dictionnaires qui rapportent cette préparation, semblent croire que cette formation est due au départ d'ammoniaque. Il n'en est rien. La réaction se produit aussi en tube scellé.

c) Si la solution est mise, dès le début, en présence d'argent, il y a décomposition de l'azoture au fur et à mesure de sa formation et, par suite, pas d'explosion possible ; une solution très concentrée, versée dans un

1. Deuxième partie, p. 28, note.

récipient contenant de la poudre d'argent, à la température du bain-marie se décompose immédiatement, avec violent dégagement d'azote sans explosion.

III. DISSOLUTIONS INTERMÉDIAIRES.

Je viens, pour la commodité de l'exposé, d'examiner les cas nettement différents où la concentration est inférieure ou égale à 0,3 atome d'argent et ceux où elle est très nettement supérieure, et les cas où il y a excès notable d'ammoniaque. Si on se trouve dans des cas intermédiaires, plusieurs phénomènes se produisent en même temps. Par exemple, si le rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{Ag}}$ est légèrement supérieur au rapport correspondant à la solubilité, on est dans le cas B qui vient d'être étudié ; mais, si on laisse à l'air la solution à la température ordinaire, il se dégage de l'ammoniac et de l'eau, et il se précipite un peu d'oxyde d'argent mélangé à l'azoture.

REMARQUE I. — Il y a, dans quelques dictionnaires, une affirmation qui m'a préoccupé dès le début. L'argent fulminant, disent-ils, produit par évaporation de la solution ammoniacale, se redissout dans l'ammoniaque, mais la dissolution ainsi faite n'est plus capable par nouvelle évaporation de donner de l'argent fulminant.

Cette affirmation repose sur une observation exacte. Nous avons vu que l'argent fulminant se forme non par évaporation, mais par réaction lente, dans des solutions contenant plus de 0,3 atome d'argent au litre. L'azoture formé est soluble dans l'ammoniaque, mais cette solubilité est faible, et nous avons vu qu'une solution d'ammoniaque à sept molécules, n'en dissout que 0,3 atome. Or, à ce degré de dilution, les solutions à l'air libre ne donnent plus d'argent fulminant.

REMARQUE II. — Indépendamment de toutes les réactions signalées, il y a aussi, dans la solution, oxydation de l'ammoniaque à l'état d'azotite ; mais cette oxydation est assez faible pour qu'on puisse la négliger. Je m'en suis assuré de la façon suivante :

La solution du tableau XXVII après 184 jours, est évaporée à sec dans le vide sulfurique. On met le résidu dans un creuset d'alundum taré, et on pèse; puis on traite par l'eau et on étudie séparément le résidu insoluble et la partie dissoute.

L'insoluble, pesé sur le creuset d'alundum, est décomposé dans le vide en recueillant les gaz. Au moment de la décomposition, on aperçoit nettement de petites quantités de vapeurs nitreuses. Les gaz recueillis sur le mercure mesurent, après correction (en supposant les gaz parfaits), 35,2 cc., dont 28,3 cc. solubles dans la potasse, 5,8 cc. solubles dans le pyrogallol potassique et le reste, 0,9, est de l'azote. Ce simple résultat montre déjà l'existence de NO^2 . Si, en effet, la partie soluble dans la potasse était CO^2 , on devrait avoir un gaz soluble dans la potasse de volume double au maximum du volume d'oxygène, c'est-à-dire 11,6 cc. au lieu de 28,3.

La partie soluble dans l'eau, évaporée à sec, était trop faible — 0,045 gr. — pour en faire une analyse quantitative. Mais elle donne, au réactif de Denigès¹ (acide sulfurique phéniqué et acétate mercurique), la coloration rouge, que l'auteur assure être spécifique des nitrites. Le nitrite d'argent étant très peu soluble dans l'eau, on comprend que presque tout le mélange était resté insoluble.

En admettant qu'il n'y ait pas de nitrate, et en tenant compte du p. 100 d'argent trouvé, la composition de ce résidu serait :

Amidure d'argent.	0.3
Azotite d'argent. .	53.1
Carbonate d'argent	12.9
Oxyde d'argent. .	33.7

ce qui donne

	Calculé	Trouvé
Volume soluble dans KOH	26.9 cc.	28.3 cc.

En résumé, dans les 750 cc. de solution employée contenant au début environ 87 gr. d'oxyde d'argent et 90 gr. d'ammoniaque, et laissée au contact environ *quinze mois*, on ne trouve à la fin que 0,163 gr. d'azotite d'argent; l'oxydation de l'ammoniaque, dans ces conditions, est donc excessivement faible.

1. DENIGÈS, *Précis de chimie analytique*, 1920, p. 98.

Remarque III. — On peut, maintenant, relire les communications des différents savants qui se sont occupés de l'argent fulminant, et deviner, d'après leurs résultats, les conditions dans lesquelles ils se sont placés.

1^o *Expériences de Berthollet*¹. — C'est lui qui a découvert l'argent fulminant, il l'a considéré comme un oxyde, mais c'est lui qui a fait sur ce corps les remarques les plus précises. Il dissout dans l'ammoniaque l'oxyde d'argent fraîchement précipité, et note que tout ne se dissout pas. Il y a donc excès d'oxyde d'argent. Après dix ou douze heures, il obtient, à la surface, une pellicule qui n'est pas de l'oxyde d'argent. La solution ammoniacale employée devait contenir de six à huit molécules d'ammoniaque au litre; la pellicule est donc un mélange d'amidure et d'oxyde². Quant à l'oxyde d'argent non dissout, il est devenu fulminant; or nous avons vu que, dans ces conditions, il y a précipitation lente d'amidure, en même temps que l'oxyde se dissout peu à peu.

Dans son mémoire original, Berthollet fait plusieurs remarques que l'on n'a pas comprises et qui ne se trouvent pas dans les dictionnaires. Elles sont toutes très exactement observées.

Il dit que la formation d'argent fulminant ne se fait pas si l'oxyde contient de l'argent métallique; or, nous avons vu qu'en réalité, les mêmes réactions ont lieu, mais que l'argent décompose l'azoture au fur et à mesure de sa formation.

Il observe qu'il n'obtient pas d'argent fulminant si l'oxyde d'argent ou l'ammoniaque sont carbonatés; or, nous avons vu que dans ce cas il ne se forme que du carbonate d'argent-ammonium, CO_3Ag^2 , 2NH_3 , H_2O non fulminant³.

Il remarque que l'argent fulminant se produit mieux lorsqu'on emploie la chaux de préférence à la soude, pour précipiter l'oxyde d'argent. C'est que la soude est presque toujours carbonatée, alors l'oxyde d'argent est mélangé de carbonate d'argent; au contraire, le carbonate de chaux, insoluble, ne réagit ni sur l'azotate d'argent, ni sur l'ammoniaque.

1. *Ann. Chim. et Phys.*, 1, 1789, p. 55.

2. Cinquième partie, p. 98.

3. Quatrième partie, p. 67.

Enfin il observe justement que l'argent fulminant est très sensible au choc, mais qu'il est stable jusqu'à 100°. J'ai même montré que l'azoture restait stable jusqu'à 150° — 160°.

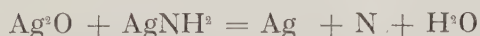
2° *Expériences de Faraday*¹. — Trente ans plus tard, Faraday crut reprendre les expériences de Berthollet, et obtint des résultats tout différents. Il faisait une dissolution complète de l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque, qu'il exposait à l'air, il recueillait au fur et à mesure de sa formation la pellicule de la surface. Par la chaleur ce corps fondait, se boursoufflait et se décomposait sans détoner.

La description de ce corps, d'un gris très brillant en lumière réfléchie, et de couleur jaune en lumière transmise, montre que c'est un mélange d'amidure et d'oxyde, comme celui que j'ai obtenu avec les solutions à 0.3 atome d'argent au litre². Comme le corps de Faraday, le mélange que j'ai obtenu fond, se boursouffle et donne de l'argent sans détoner.

Il est donc probable que Faraday employait des solutions étendues d'ammoniaque.

Faraday s'est préoccupé de la composition de ce corps ; sans spécifier comment il en a fait l'analyse, il lui attribue la formule Ag^2O . Or il semble bien, d'après le contexte, qu'il a fait cette analyse par la mesure du volume gazeux et la pesée d'argent restant après décomposition.

Or le mélange d'oxyde et d'amidure donne quand on le chauffe



et le volume gazeux rapporté au poids d'argent est le même que pour Ag^2O . D'après mes expériences, pour avoir cette proportion d'amidure et d'oxyde, il a dû partir d'une solution à 1 ou 1,5 molécule d'ammoniaque au litre, sans excès d'ammoniaque.

3° *Expériences de Raschig*⁴. — L'étude de l'argent fulminant a été reprise soixante ans plus tard par Raschig, qui s'est préoccupé d'en faire l'analyse.

1. Quatrième partie, page 74.

2. *Ann. Chim. Phys.*, tome 9, 1918, p. 107.

3. Cinquième partie, pp. 89 à 94.

4. *Ann. Chem. Ph. Liebig*, 233, 1886, p. 93.

Il fait une dissolution complète d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque concentrée, et signale, comme quantités ordinairement employées 2,94 atomes d'argent et 14,7 molécules d'ammoniac au litre, ce qui donne le rapport 5.

Il laisse le mélange vingt heures à l'obscurité dans des capsules en verre largement ouvertes. Le produit cristallisé qu'il obtient est lavé à l'eau, puis dissous dans l'acide sulfurique étendu, et dans cette solution il dose l'ammoniac et l'argent. Le rapport du nombre d'atomes d'argent au nombre d'atomes d'azote dans cette dissolution sulfurique varie de 6,7 à 3 environ pour quatorze analyses. Il en conclut à la formule Ag^3N avec excès d'oxyde d'argent.

Or, on pourrait aussi bien conclure à la formule AgNH^3 , avec plus grand excès d'oxyde d'argent. C'est bien, à mon avis, le mélange de l'azoture et de l'amidure qui se précipite en réalité. En effet, la solution contient un faible excès d'ammoniaque, l'amidure y est peu soluble, et comme il se forme plus vite qu'il ne se transforme en azoture, le dépôt doit contenir les deux corps. En même temps comme la surface d'évaporation est grande, l'eau et l'ammoniac s'évaporent et il se précipite de l'oxyde d'argent, surtout à la fin.

Dans deux de ses expériences, le rapport est voisin de 2 ; il en conclut à la formule Ag^2NH . Je crois plutôt d'après la description qu'il donne du corps cristallisé, qu'il obtient le mélange $\text{Ag}^2\text{O} + 2 \text{AgNH}^3$. Raschig remarque d'ailleurs qu'il y a toujours dans son produit beaucoup d'argent métallique ; on sait, en effet, que dans ces solutions concentrées, la décomposition de l'azoture est catalysée par le verre.

4^o *Expériences de Francklin*¹. — Francklin a préparé l'amidure AgNH^3 par réaction, dans l'ammoniac liquide, de l'amidure de potassium sur l'azotate d'argent. Le corps obtenu est blanc dans l'ammoniac liquide, mais noircit par le séchage. Il est excessivement explosif par contact, même à la température de l'ammoniac bouillant, ce qui confirme l'instabilité que j'ai reconnue à ce corps. L'azoture peut être manipulé, avec beaucoup de

1. *J. of the Amer. Soc.* 27, 1905, p. 833.

précautions¹, l'amidure est bien plus instable ; il a toujours détoné s'il contenait moins de 85 p. 100 d'oxyde.

5° *Comparaisons avec les solutions employées, soit pour l'argenture, soit pour les oxydations en chimie organique.* — L'argenture du verre par l'action d'un corps réducteur sur la dissolution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque date de cent ans. Les procédés employés sont toujours à peu près identiques et ne se différencient guère que par le réducteur employé.

Dans le procédé employé par Foucault², et perfectionné par son collaborateur Adolphe Martin³, on fait quatre solutions qu'on ne mélange qu'au moment de l'emploi. Le mélange obtenu contient au litre 0,0588 atome d'argent et 0,190 molécule d'ammoniaque, et comme il contient du sucre, agissant comme réducteur, il se réduit immédiatement. Mais, même en supposant que par suite d'une erreur, le sucre n'agisse pas, on voit que la solution est trop étendue pour donner par évaporation à l'air de l'argent fulminant.

Dans le procédé Brossette, employé à St-Gobain⁴, on fait d'abord une solution concentrée d'azotate d'argent dans l'ammoniaque contenant 0,876 atome d'argent pour 3,37 molécules d'ammoniac. Cette solution pourrait être dangereuse, mais elle est filtrée immédiatement et étendue de 16 fois de son volume d'eau, ce qui donne une solution à 0,55 atome d'argent, non dangereuse. D'ailleurs il faut remarquer qu'une telle solution sans alcali contient non l'oxyde d'argent-ammonium, mais l'azotate de cette base, qui ne donne pas d'argent fulminant..

Aussi bien n'a-t-on jamais signalé d'explosion dans l'emploi de ces solutions. Pourtant M. Matignon⁵ signale une explosion qui s'est produite à l'école de Sèvres, en abandonnant vingt-quatre heures le réactif d'argenture. Il ne donne pas les proportions de la solution. Il est probable que l'élève avait fait une erreur dans les proportions employées. En tout cas, on doit être d'accord avec l'auteur

1. Quatrième partie, p. 79.

2. *Les Classiques de la Science* (Armand Collin), n° 2, p. 93.

3. *Union des Physiciens*, n° 160-161, 1923, p. 167.

4. HENRIVAUX, *Le verre et le cristal*.

5. *Bull. Sté chim.* 3, 1908, p. 618.

pour signaler la prudence avec laquelle il convient de laisser manipuler ces liquides par les élèves.

En chimie organique on emploie ces dissolutions comme réactifs oxydants, par exemple pour la transformation des aldéhydes en acides. Les solutions employées¹ contiennent 0,0706 atome d'argent et 0,52 mol. d' NH_3 . Elles sont donc faciles à employer à froid sans explosion.

RÉSUMÉ DE LA CINQUIÈME PARTIE.

J'étudie le mélange qui précipite d'une solution ammoniacale d'oxyde d'argent dans les différents cas suivants :

1° *Solution étendue, sans excès d'ammoniaque.* — Une telle solution est stable, en vase clos, à la température ordinaire ; par évaporation de l'ammoniac seul ou de l'eau seule, on obtient de l'amidure d'argent, et c'est le cas à l'air, à la température du bain-marie, où l'ammoniac suit la loi de Henry. Mais par évaporation à l'air, l'ammoniac et l'eau ont la même tension de vapeur, et l'oxyde d'argent seul précipite, mélangé d'un peu de carbonate.

2° *Solution étendue, avec excès d'ammoniaque.* — Une telle solution est stable en vase clos, même en présence de catalyseur. Par évaporation en présence d'acide sulfurique, on a un mélange d'amidure et d'oxyde. La plupart du temps, le mélange n'est pas dangereux ; mais dans le vide, l'ammoniac s'évapore trop vite, la proportion d'amidure devient dangereuse.

3° *Solution concentrée sans excès d'ammoniaque.* — Une telle solution, qu'elle soit en vase clos, ou à l'air, dépose un mélange d'amidure et d'azoture. Si la solution est à l'air, il se précipite aussi de l'oxyde d'argent et du carbonate d'argent, une partie de l'azoture se décompose au contact du verre, de sorte que le précipité est un mélange de ces cinq corps, dont les proportions varient suivant les conditions de l'expérience.

4° *Solution concentrée avec excès d'ammoniaque.* — Alors l'amidure dissous se transforme lentement en azoture qui précipite après un certain temps, si le flacon ne contient pas de catalyseur, argent ou verre. S'il y a de l'ar-

1. EINHORN, B. D. Chem. Gesell. 26, 1893, p. 454.

gent, l'azoture est décomposé en argent. Si le flacon est en verre, il y a formation d'azoture, si la vitesse de formation est plus grande que la vitesse de catalyse du verre, c'est le cas à 100° ; sinon, il y a dépôt d'argent sur le verre, c'est le cas à la température ordinaire.

5° En même temps que toutes ces réactions, il y a oxydation de l'ammoniac en nitrite, mais cette oxydation est très faible

6° Je reprends les expériences de Berthollet, de Faraday et de Raschig et je les explique à la lumière des résultats que j'ai obtenus.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

TENSION DE VAPEUR DES MÉLANGES BINAIRES
ET COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE

Vu et approuvé :

Paris, le 15 décembre 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 15 décembre 1923.

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL

